

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

A.O.4519

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE PARIS

par

Jean-Pierre CONTOUR

pour obtenir

le grade de Docteur Es Sciences

Sujet de la Thèse : « Sur la décomposition catalytique de l'hydrazine

Mise au point d'un nouveau catalyseur
et étude de quelques unes de ses propriétés superficielles »

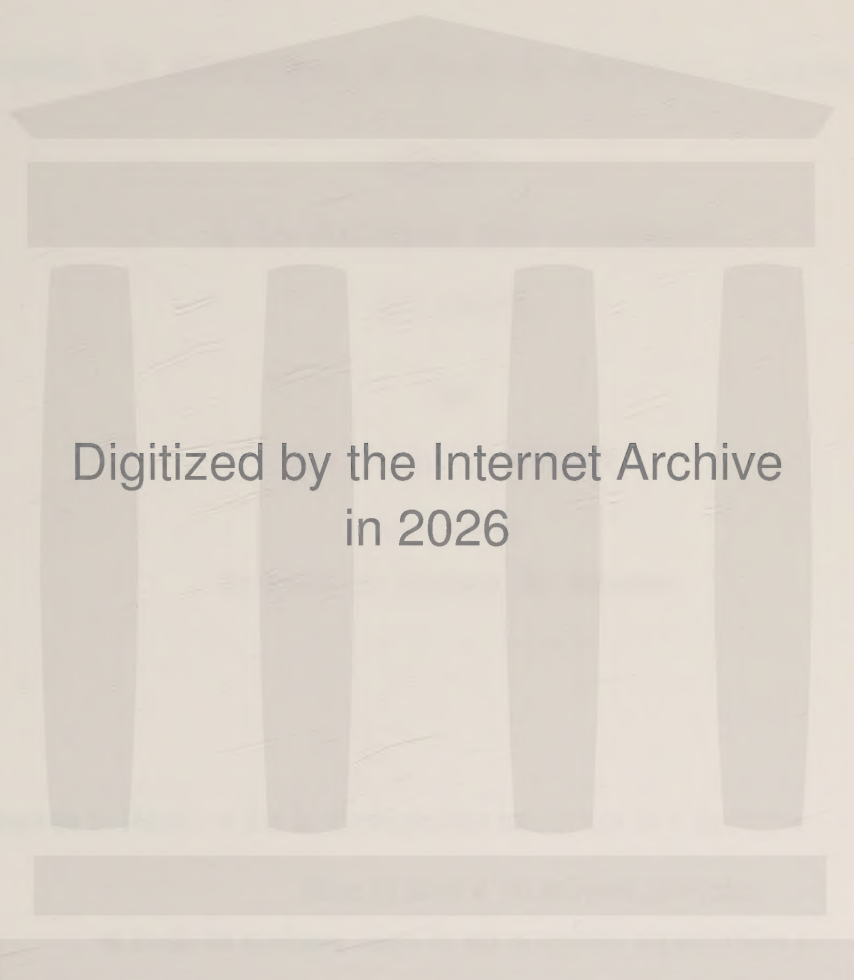
soutenue le 9 Juin 1970 devant la commission d'examen

MM. LAFFITTE Président

PANNETIER Examineurs

PRETTRE

TRAMBOUZE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O.4519

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE PARIS

par

Jean—Pierre CONTOUR

pour obtenir

le grade de Docteur Es Sciences

Sujet de la Thèse : « Sur la décomposition catalytique de l'hydrazine

**Mise au point d'un nouveau catalyseur
et étude de quelques unes de ses propriétés superficielles »**

soutenue le 9 Juin 1970 devant la commission d'examen

MM. LAFFITTE	Président
PANNETIER	Examineurs
PRETTRE	
TRAMBOUZE	

By arrangement
in C.A.S.
A.D. 1818

THESE DE DOCTORAT D'ÉTAT EN MÉDECINE

présentée

à LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE LYON

par

M. J. CHATELAIN

Docteur en Médecine

Il sera soutenu le 10 Mars 1818



Après la lecture de la thèse, le jury a prononcé l'avis suivant :

La thèse est de nature à mériter le titre de Docteur en Médecine.

et ainsi la thèse a été jugée digne de recevoir le titre de Docteur en Médecine.

Le jury a donc décidé de proposer à la Faculté de Médecine de Lyon :

M. J. CHATELAIN Docteur en Médecine

Le 10 Mars 1818

Le Président

Le Secrétaire

AVANT-PROPOS

Cette thèse a été préparée dans le Laboratoire de Cinétique Chimique de la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de Monsieur le Professeur PANNETIER. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur LAFFITTE, Monsieur le Professeur PRETTRE et Monsieur Y. TRAMBOUZE, Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, m'ont fait l'honneur d'accepter de faire partie du jury chargé d'examiner ce travail; je les en remercie vivement.

J'exprime ma gratitude à Monsieur M. BARRERE qui a bien voulu me parrainer auprès du Centre National de la Recherche Scientifique, sans l'appui duquel cette étude n'aurait pu être menée à bien.

Je tiens d'autre part à exprimer ma reconnaissance à Monsieur J. GUENOT pour les conseils qu'il m'a toujours prodigués.

Je remercie aussi vivement le personnel technique du laboratoire pour sa précieuse collaboration et plus particulièrement Monsieur M. LAVERGNE qui s'est chargé de la microscopie électronique.

Merci enfin à mes camarades du laboratoire pour la sympathie et l'amitié qu'ils m'ont témoignées.

SUR LA DECOMPOSITION CATALYTIQUE DE L'HYDRAZINE.

MISE AU POINT D'UN NOUVEAU CATALYSEUR
ET ETUDE DE QUELQUES-UNES DE SES PROPRIETES SUPERFICIELLES.

par

Jean-Pierre CONTOUR

Attaché de Recherche au C.N.R.S.

S O M M A I R E

	pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>1 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	5
1.1 Mesure des surfaces spécifiques totales et métalliques par adsorption de gaz	5
1.2 Microscopie électronique	7
1.3 Thermodésorption	7
1.4 Chromatographie en phase gazeuse	11
1.5 Spectroscopie infrarouge des phases adsorbées	13
1.6 Diffraction des rayons X.	13
<u>2 - ETUDE THEORIQUE DE LA THERMODESORPTION</u>	19
2.1 Etude mathématique des spectres de désorption éclair	19
2.1.1 Désorption à partir de sites ayant une énergie d'activation unique	
2.1.2 Energie d'activation de désorption non constante	
2.2 Application à la thermodésorption	
2.2.1 Il n'y a pas réadsorption des gaz désorbés	
2.2.2 La réadsorption a lieu librement	
2.2.3 La vitesse de désorption est contrôlée par la diffusion du gaz dans le solide	
2.3 Conclusion .	
<u>3 - PREPARATION DES CATALYSEURS</u>	41
3.1 Méthode de préparation de l'acide chloroiridique	41
3.2 Préparation des catalyseurs par cogélification	42
3.3 Préparation des catalyseurs par imprégnation d'un support poreux	42
3.4 Préparation des échantillons utilisés en spectroscopie infrarouge .	43

	pages
<u>4 - ETUDE MORPHOLOGIQUE DES CATALYSEURS</u>	45
4.1 Habitus	45
4.2 Texture	45
4.2.1 Surfaces spécifiques totales	
4.2.2 Surfaces métalliques	
4.2.3 Microscopie électronique	
4.3 Structure	55
4.3.1 Analyse chimique	
4.3.2 Diffraction des rayons X	
4.4 Conclusion.	63
 <u>5 - ETUDE DE L'HYDROGENE ADSORBE</u>	 65
5.1 Adsorption	69
5.2 Thermodésorption	74
5.2.1 Spectres de désorption de l'hydrogène	
5.2.2 Détermination des énergies d'activation de désorption et du facteur préexponentiel	
5.2.3 Nombre de sites d'adsorption	
5.2.4 Détermination de la nature des sites d'adsorption	
5.3 Spectroscopie infrarouge de l'hydrogène adsorbé	90
5.3.1 Spectre de l'hydrogène adsorbé	
5.3.2 Spectre du deutérium adsorbé	
5.4 Conclusion.	93
 <u>6 - CHIMISORPTION DE L'AZOTE</u>	 97
 <u>7 - ETUDE DE L'AMMONIAC ADSORBE</u>	 99
7.1 Adsorption	99
7.2 Thermodésorption	99
7.2.1 Spectres de désorption et détermination des énergies d'activation de désorption	
7.2.2 Etude de la distribution de l'énergie des sites d'adsorption	

	pages
7.3 Spectroscopie infrarouge de l'ammoniac adsorbé	112
7.3.1 Spectres de l'ammoniac adsorbé	
7.3.2 Attribution des bandes observées	
7.4 Conclusion.	117
 <u>8 - ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'HYDRAZINE</u>	 121
8.1 Thermodésorption	121
8.2 Spectroscopie infrarouge de l'hydrazine adsorbée	124
8.3 Conclusion.	127
 <u>9 - RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES</u>	 129
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	 133

Tableau des symboles et notations utilisés dans le mémoire

C_A	concentration de A en phase gazeuse (molécules/unité de volume)	v	vitesse de la réaction par unité de surface
D	constante de réponse du détecteur	v_a	vitesse d'adsorption
E_d	énergie d'activation de désorption	v_d	vitesse de désorption
F	débit du gaz vecteur	x	ordre de la réaction de désorption
K	constante d'équilibre d'adsorption	$\mathcal{E}$	vitesse d'entrée des gaz (molécules par unité de temps)
k	constante de Boltzman	$\mathcal{P}$	vitesse de pompage (unité de volume par unité de temps)
k_d k_a	constante de vitesse de désorption et d'adsorption	$\mathcal{V}$	volume du réacteur
N	nombre de molécules dans la phase gazeuse	γ_{AS}	concentration superficielle de l'espèce A adsorbée
p	pression	γ_S	concentration superficielle des sites libres
$p(E)$	fonction définissant la population initiale des sites d'adsorption	γ_0	nombre de sites par unité de surface
R	constante des gaz parfaits	γ_j	concentration superficielle des atomes j adsorbés sur les sites d'énergie E_j
S	surface de l'échantillon	σ	taux de recouvrement
S_g	surface spécifique	σ_0	taux de recouvrement initial
T	température °K	σ_M	taux de recouvrement pour $T = T_M$
T_M	température du maximum de vitesse de désorption		
T_e	température pour laquelle la vitesse vaut 37% de sa valeur maximale		

INTRODUCTION

Le présent travail est consacré à la préparation et à l'étude d'un catalyseur de décomposition de l'hydrazine.

La mise au point d'un tel catalyseur présente un grand intérêt car elle a de nombreuses applications pratiques (1) telles que la réalisation de générateurs de gaz, de propulseurs de servitude pour les satellites artificiels ou de piles à combustibles, pour ne citer que les principales.

Nous avons donc essayé de préparer un catalyseur de décomposition de l'hydrazine gazeuse et liquide, en déposant une phase active métallique sur un support de grande surface spécifique. L'examen de la structure des métaux cités comme catalyseurs de la décomposition montre qu'ils ont une couche électronique d périphérique partiellement occupée, alors que les non catalyseurs, ou bien n'ont pas de couche d, ou bien ont une couche d saturée (2 - 3).

Il est généralement admis que l'activité catalytique des métaux est en relation directe avec la configuration électronique de leur couche d (4 - 5 - 6) et la première étape de la décomposition semble être la formation d'une liaison entre les atomes d'azote de la molécule d'hydrazine et les orbitales d incomplètes du métal.

Les métaux du groupe VIII sont donc particulièrement indiqués pour être choisis comme catalyseurs de cette réaction. Parmi ces éléments, ceux qui présentent le caractère d le plus marqué sont le ruthénium, l'osmium, le rhodium et l'iridium (tableau 1) (5). Les différents brevets déposés pour les catalyseurs de décomposition de l'hydrazine et de ses dérivés montrent que les métaux les plus actifs sont le ruthénium, le rhodium et l'iridium (7).

Nous avons vérifié, dans une étude préliminaire, que de nombreux métaux de transition déposés sur l'alumine possédaient une grande activité catalytique dans la réaction de décomposition de l'hydrazine en phase gazeuse. Les tests, que

nous avons effectués pour la décomposition en phase liquide, nous ont révélé que seuls le ruthénium, le rhodium, l'osmium et l'iridium présentaient une activité satisfaisante. Parmi ces métaux, l'iridium apparaît comme le plus actif. Ces informations nous ont donc conduits à préparer un catalyseur de décomposition de l'hydrazine à l'iridium déposé sur l'alumine γ .

Z		3d	4s	%A	$\chi_A \times 10^6$	φ (photo)	φ (thermo)	J
26	Fe	6	2	39,7		4,63	4,48	7,83
27	Co	7	2	39,5			4,41	8,5
28	Ni	8	2	40		4,87	4,61	7,61
4d 5s								
44	Ru	7	1	50	44			
45	Rh	8	1	50	113		4,80	7,7
46	Pd	10	0	46	555	4,97	4,99	8,3
5d 6s								
76	Os	6	2	49	7,6			8,7
77	Ir	9	0	49	25			8,75
78	Pt	8	2	44	156	6,2	5,32	8,88

tableau 1 : constantes des métaux du groupe VIII.

Grâce à une série de tests catalytiques semi-quantitatifs, nous avons établi que le catalyseur devait contenir entre 20 et 40% d'iridium en poids pour présenter une activité satisfaisante. Ce sont des catalyseurs de ce type qui ont fait l'objet de l'étude développée dans ce mémoire.

Ces catalyseurs ont été préparés, soit par cogélification de boehmite et d'acide chloroiridique, soit par imprégnation d'un support poreux par une solution

d'acide chloroiridique. Nous avons d'abord entrepris l'étude morphologique de ces solides pour déterminer leur texture et leur structure.

Nous avons examiné ensuite les problèmes posés par l'adsorption et la désorption de l'hydrazine et de ses produits de décomposition : l'hydrogène, l'azote et l'ammoniac, afin de préciser le mécanisme de décomposition de l'hydrazine et la nature des centres actifs intervenant dans la réaction. Ces études ont été effectuées essentiellement par thermodésorption et spectroscopie infrarouge; elles permettent de connaître le rôle du support et de savoir si l'alumine n'intervient dans le catalyseur que comme un solide de grande surface permettant la dispersion de l'élément actif, ou bien si elle joue un rôle de promoteur à la suite d'une interaction électronique avec l'iridium.

Ce travail, en apportant une meilleure connaissance de la morphologie de ces catalyseurs, pourra servir de point de départ à une étude de la cinétique et du mécanisme de la décomposition de l'hydrazine.

1 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1.1 Mesure des surfaces spécifiques totales et métalliques par adsorption de gaz

Les surfaces spécifiques totales des catalyseurs ont été mesurées par adsorption d'azote à 77°K, d'après la méthode classique décrite par BRUNAUER, EMMETT et TELLER (8 - 9). Les isothermes d'adsorption ont été établies par volumétrie et par une méthode dynamique au moyen d'un sorptomètre Perkin-Elmer.

Ainsi que l'ont montré différents travaux, l'adsorption sélective de l'hydrogène par un métal déposé sur un support permet le calcul des surfaces métalliques (10 - 11 - 12 - 13 - 14). Nous avons appliqué cette méthode aux catalyseurs à l'iridium déposé sur l'alumine γ ; les isothermes de chimisorption ont été déterminées par volumétrie.

Ces mesures peuvent être effectuées moyennant les deux hypothèses suivantes :

a) L'hydrogène est adsorbé et non absorbé par le métal. Cette hypothèse est justifiée par le fait que l'absorption est un phénomène lent par rapport à l'adsorption chimique (37 - 39). En effet, les mesures de cinétique d'adsorption montrent que 90 à 95% de la quantité d'hydrogène fixée pendant les 30 premières minutes correspondent au phénomène d'adsorption (figure 1).

b) Le support adsorbe la même quantité de gaz que s'il n'y avait pas de métal déposé. Cette hypothèse permet, à partir des isothermes d'adsorption de l'alumine γ , de déterminer la quantité de gaz adsorbé par le métal seul.

Dans le cas de fortes concentrations métalliques, la quantité fixée par l'alumine devient négligeable devant celle adsorbée par le métal.

Pour calculer les surfaces métalliques à partir des isothermes d'adsorption, nous avons supposé que la quantité d'hydrogène adsorbé, sous une pression de 150 torr à 200°C, correspondait à la saturation de la surface du métal par une monocouche. Cette hypothèse se trouve confirmée par la concordance entre les mesures de la surface de poudres d'iridium finement divisé par adsorption physique d'azote et celles effectuées par chimisorption d'hydrogène.

Dans ces conditions, la surface métallique par gramme de catalyseur est égale au produit du nombre d'atomes adsorbés par gramme de catalyseur, par l'aire d'un site d'adsorption (11 - 12).

$$S_M = x \cdot a$$

x = nombre d'atomes adsorbés par gramme

a = aire d'un site en m^2 .

Si l'on pose

ν = nombre de sites actifs par cm^2

n = nombre de sites actifs occupés par une molécule de gaz (pour H_2 , $n=2$)

N = nombre d'Avogadro

V_{150} = volume de gaz chimisorbé en cm^3 par gramme de catalyseur (200°C - 150 mm Hg), ramené aux conditions normales de température et de pression

$$\begin{cases} x = N \cdot \frac{V_{150}}{22400} \cdot n \\ a = \frac{1}{\nu} \cdot 10^{-4} \end{cases}$$

d'où

$$S_M = \frac{V_{150}}{22400} \cdot \frac{n}{\nu} \cdot \frac{N}{10^4}$$

Pour l'iridium qui cristallise dans le système cubique à faces centrées, on supposera que, comme pour le platine, les plans 100 et 110 sont également exposés et ont respectivement $1,35 \cdot 10^{15}$ et $0,96 \cdot 10^{15}$ sites par cm^2 ; dans ce cas, ν pourra être pris égal à la moyenne arithmétique de ces deux valeurs, c'est-à-dire à $1,15 \cdot 10^{15}$ sites/ cm^2 .

La précision des mesures de surface spécifique et métallique est de 5%.

Remarque : les surfaces métalliques sont transformables en dimension de cristallites.

En effet, en assimilant les microcristaux à des cubes ou à des sphères, la surface métallique peut être calculée d'une manière approchée par les formules suivantes :

$$S_M = \frac{\text{Surface}}{\text{Masse}} = \frac{6d^2}{\rho d^3} = \frac{6}{\rho d}$$

$$S_M = \frac{\text{Surface}}{\text{Masse}} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho} = \frac{6}{\rho d}$$

et la dimension des cristallites est donnée par

$$d = \frac{6}{S_M \rho}$$

S_M = surface métallique par gramme de métal

ρ = masse volumique du métal.

1.2 Microscopie électronique

L'examen des différents échantillons a été réalisé au moyen d'un microscope électronique JEM 120 par observation directe du solide. Le catalyseur est finement broyé et dispersé dans l'eau par les ultra-sons. Une goutte de la suspension obtenue est déposée sur une microgrille, la préparation est ensuite séchée sous vide et placée dans le microscope. Les observations ont été faites le plus rapidement possible afin d'éviter une recristallisation du métal déposé sous l'effet de la chaleur dégagée par le bombardement électronique.

1.3 Thermodésorption

En 1962, AMENOMIYA et CVETANOVIC ont adapté à l'étude des catalyseurs pulvérulents la technique de "flash desorption", utilisée pour étudier les phénomènes de désorption des gaz adsorbés sur des filaments métalliques (16 - 17 - 18 - 19 - 20).

Le catalyseur est chauffé dans un courant de gaz inerte et sa température varie en fonction du temps, suivant une loi connue. La concentration du gaz désorbé est suivie par un catharomètre, qui mesure à chaque instant la vitesse de désorption.

L'analyse des spectres de désorption donne les informations suivantes (21):

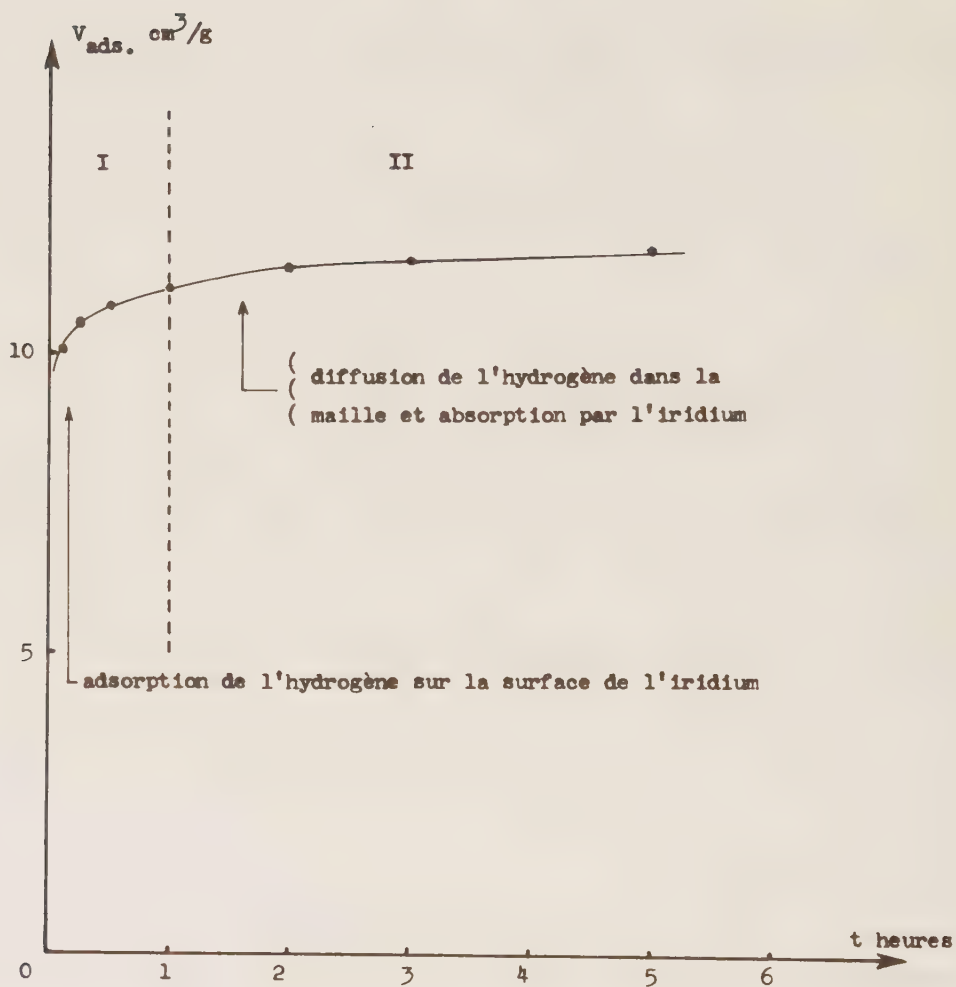


FIGURE 1 - Quantité d'hydrogène fixé par un catalyseur à l'iridium déposé sur l'alumine en fonction du temps de contact (200°C, 150 torr).

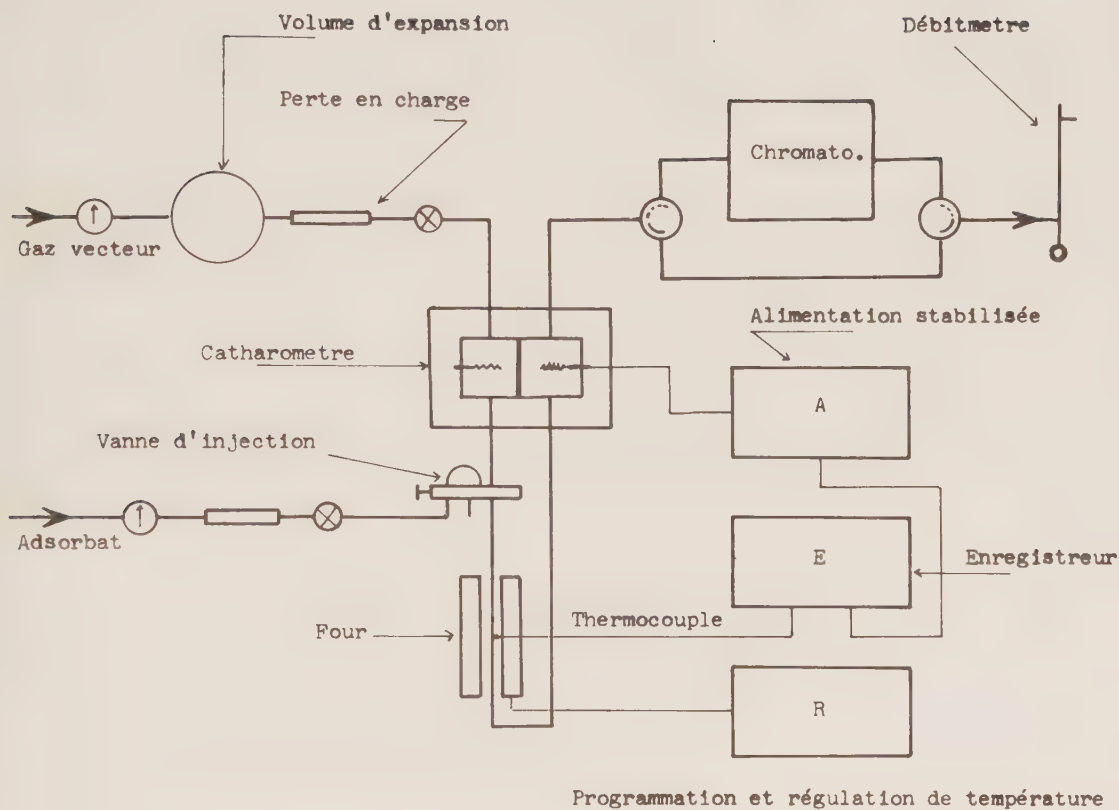


FIGURE 2 - Schéma général du dispositif expérimental.

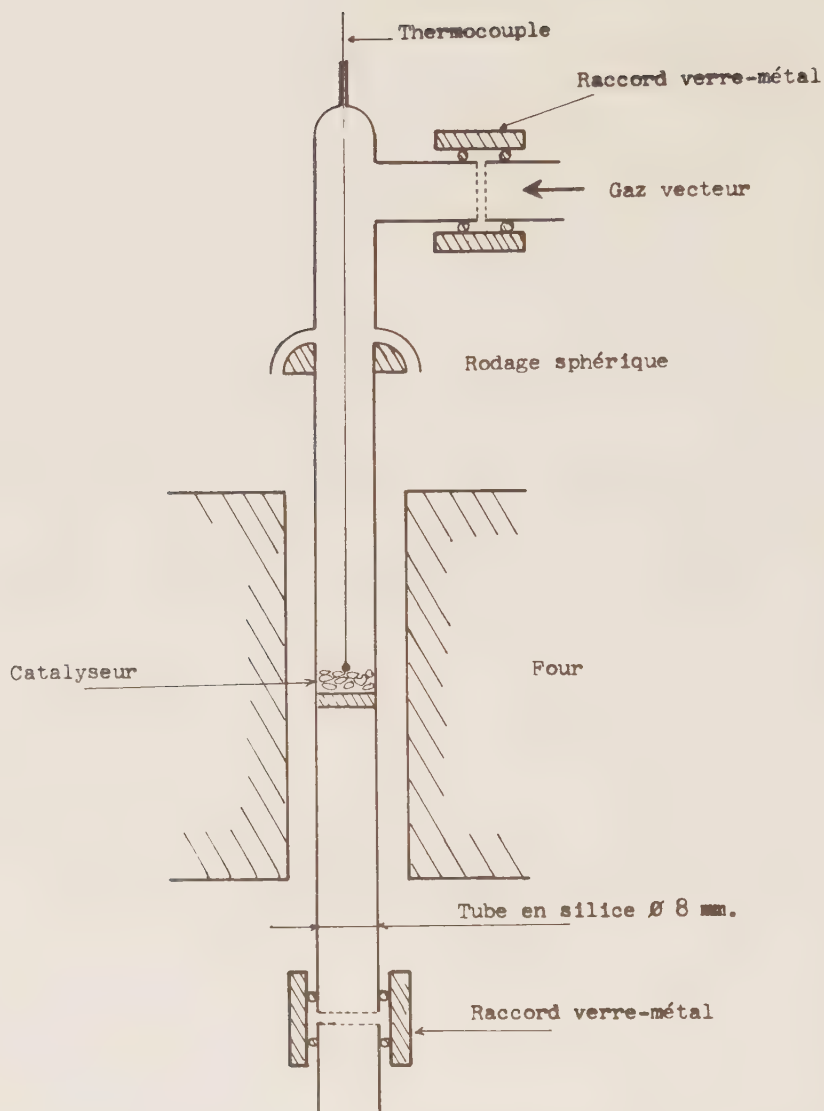


FIGURE 3 - Schéma du réacteur.

- nombre de phases adsorbées
- nombre de sites actifs
- énergie d'activation et constante de vitesse de désorption des différentes phases adsorbées
- ordre de la réaction

Le schéma général du dispositif expérimental est donné par la figure 2. L'appareil utilisé se compose de deux circuits gazeux indépendants.

Le circuit du gaz d'adsorption permet d'envoyer au moyen d'une vanne à 7 voies, des quantités connues d'adsorbat sur le catalyseur placé dans le réacteur (figure 2 et 3).

Le circuit de désorption comprend le réacteur situé dans un four, relié à une régulation de la température et un catharomètre GOW-MAC à filaments placé dans une enceinte thermostatée, qui assure la détection des produits désorbés.

Le gaz vecteur est l'argon; il est déshydraté par passage sur une colonne de tamis moléculaire 5A de 2 m qui est périodiquement régénérée par un chauffage à 350°C sous un léger courant d'argon. Le débit est stabilisé par une perte en charge capillaire. Le réglage de la pression en amont permet d'obtenir différents débits.

Dans un premier dispositif expérimental, la programmation et la régulation de la température étaient assurées par un appareil à came. Ce montage ne nous ayant pas permis la réalisation d'un chauffage suffisamment linéaire, nous l'avons modifié en utilisant un ensemble de régulation et de programmation proportionnel, intégral et différentiel (SETARAM RT 64).

1.4 Chromatographie en phase gazeuse

L'analyse des produits de désorption est indispensable pour exploiter les spectre de désorption. La chromatographie permet une analyse semi-continue des gaz prélevés à la sortie du réacteur, au moyen d'une vanne à 7 voies. L'appareil utilisé est un chromatographe AEROGRAPH 1520 à double colonne, équipé d'un détecteur à

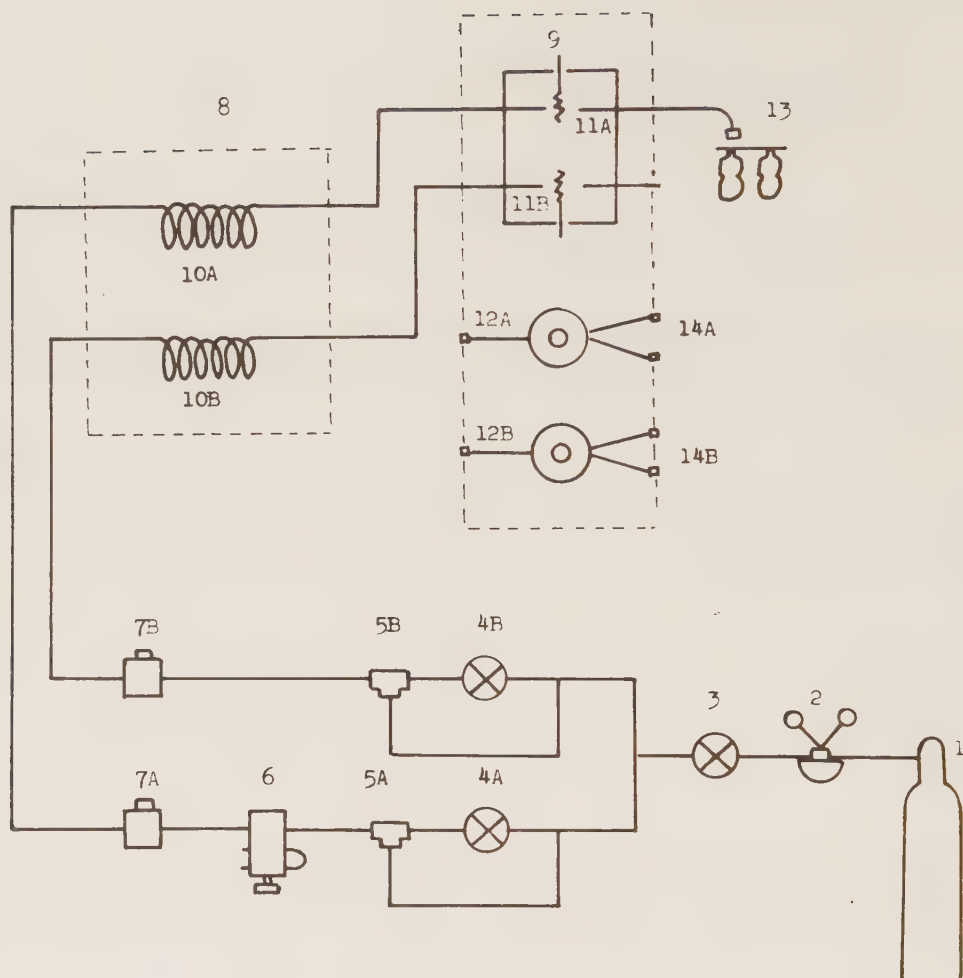


FIGURE 4 - Schéma du chromatographe.

- 1 - bouteille de gaz vecteur
- 2 - manodétendeur
- 3 - vanne d'arrêt
- 4 - 5 - contrôleur différentiel du débit
- 6 - vanne d'injection
- 7 - injecteur
- 8 - four des colonnes
- 9 - enceinte thermostatée des détecteurs
- 10 - colonnes A et B
- 11 - catharomètre
- 12 - détecteur à ionisation de flamme
- 13 - collecteur de phases
- 14 - alimentation en air et hydrogène du détecteur à ionisation

conductibilité thermique (figure 4). L'analyse chromatographique des produits désorbés a été effectuée sur trois colonnes différentes choisies en fonction des gaz à analyser. L'hydrogène et l'eau ont été séparés par une colonne de PORAPAK Q, à 100°C, la pureté de l'hydrogène étant vérifiée sur un tamis moléculaire 5 A.

L'analyse de l'ammoniac désorbé a été réalisée sur une colonne de chromosorb W imprégné à 20% du mélange suivant : diéthanolamine 72%, alcool laurique 18%, iodure de sodium 10%. Les traces d'hydrogène provenant de la décomposition éventuelle de l'ammoniac ont été recherchées au moyen d'une colonne de tamis moléculaire.

Les chromatogrammes tests sont représentés sur la figure 5. Le gaz vecteur est l'argon, son débit est de 30 ml/mn.

1.5 Spectroscopie infrarouge des phases adsorbées

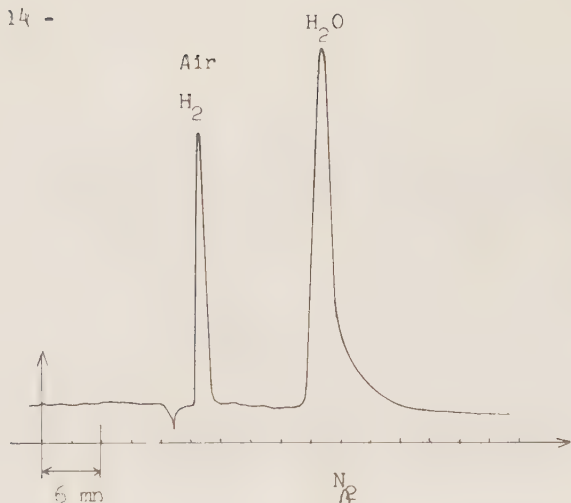
L'hydrogène, l'ammoniac et l'hydrazine adsorbés ont été étudiés par une technique dérivée de celle décrite par EISCHENS et PLISKIN (22).

La cellule utilisée a été mise au point par MATHIEU et PICHAT (9). Cependant, en raison des risques de pollution de l'échantillon, l'emploi d'adhésifs pour la fixation des fenêtres (CaF_2 ou NaCl) sur le corps de la cellule a été exclu et l'étanchéité assurée par des joints toriques en Viton (23). Le porte-échantillon en quartz coulisse librement dans le tube laboratoire de la cellule et les divers traitements thermiques du catalyseur sont effectués in situ (figures 6 et 7).

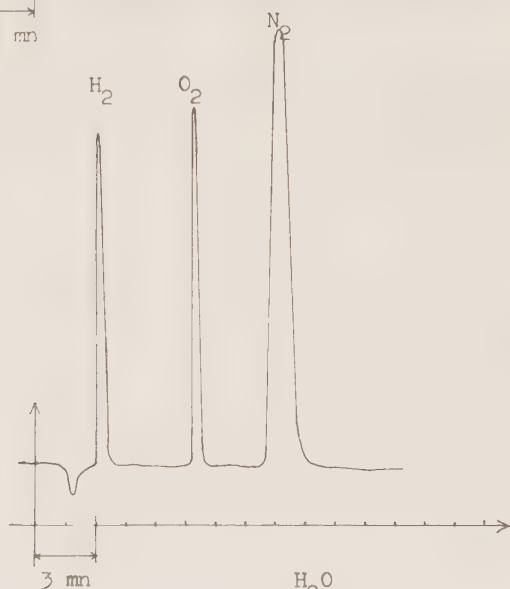
Les spectres sont enregistrés à la température ambiante sur un appareil PERLIN-ELMER 521 à double faisceau.

1.6 Diffraction des rayons X

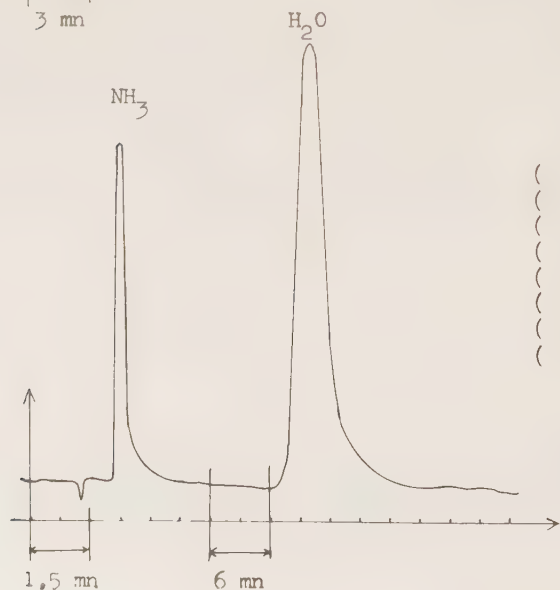
La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases et, éventuellement, de mesurer la taille des cristallites déposés si elle est inférieure à 1000 Å.



(Mélange air-H₂-H₂O
(Porapak Q 1,80m 90°C
(Débit argon 30 ml/mn



(Mélange air-H₂
(Tamis moléculaire 2m 25°C
(Débit argon 30 ml/mn



(Mélange NH₃-H₂O
(Chromosorb W imprégné à 20% par la
(solution: diéthanamine 72%, alcool
(laurique 18%, iodure de sodium 10%.
(Débit argon 30 ml/mn 90°C

FIGURE 5 - Chromatogrammes tests.



FIGURE 6 - Vue éclatée de la cellule utilisée en spectroscopie infrarouge.



FIGURE 7 - Vue de la cellule assemblée.

Pour cette étude, nous avons utilisé la méthode des poudres avec enregistrement photographique, montage SEEMAN-BOHLIN, transmission dissymétrique. La circonférence de la chambre est de 240 mm, la longueur d'onde utilisée est celle de la raie $K\alpha_1$ du fer.

2 - ETUDE THEORIQUE DE LA THERMODESORPTION

La thermodésorption est une adaptation de la désorption-éclair mise au point par EHRLICH (24). La différence entre les deux techniques est essentiellement expérimentale, les théories leur sont communes (16 - 28).

Dans l'exposé qui suit, nous appellerons désorption-éclair, la désorption par chauffage très rapide sous vide d'un échantillon qui est en général un filament métallique sur lequel des gaz ont été adsorbés auparavant. Par thermodésorption, nous entendrons une désorption, par un chauffage plus lent dans un courant de gaz vecteur inerte, d'un échantillon, qui sera le plus souvent un catalyseur pulvérulent.

Dans le premier cas, on suivra le phénomène par enregistrement des variations de la pression au moyen d'une jauge à ionisation. Dans le second cas, on utilisera le plus souvent un détecteur à conductibilité thermique semblable à ceux utilisés pour la chromatographie en phase gazeuse.

2.1 Etude mathématique des spectres de désorption-éclair

Plusieurs méthodes d'exploitation des spectres de désorption ont été proposées par différents auteurs (24 - 25 - 26 - 28 - 29). Nous nous proposons de faire ici une synthèse de ces différentes méthodes.

Considérons un système constitué d'une enceinte de volume V dans laquelle est placé l'échantillon de catalyseur, d'une réserve de gaz R et d'un groupe de pompage P. La pression du gaz dans l'enceinte est p , sa vitesse d'entrée $\mathcal{L}$ en molécules par seconde, $\mathcal{S}$ est la vitesse de pompage en unités de volume par seconde.

Pendant le cycle de désorption, le bilan moléculaire peut s'établir de la manière suivante :

Considérons deux états A_1 et A_2 aux instants t et $t + dt$ (figure 8),

l'état A_1 contient N_1 molécules

$$N_1 = \frac{pV}{kT} + \mathcal{L}dt$$

l'état A_2 contient N_2 molécules

$$N_2 = (p + dp) \frac{V}{kT} + \frac{J dt}{kT} (p + dp) .$$

Pendant l'instant dt , il apparaît donc dN molécules,

$$dN = N_2 - N_1 = \frac{J p}{kT} dt + \frac{V dp}{kT} + \frac{J dt}{kT} dp - J dt$$

En négligeant le terme du second ordre, cette équation devient :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{J p}{kT} + \frac{V}{kT} \frac{dp}{dt} - J$$

Or, $\frac{dN}{dt}$ est la différence entre la vitesse de désorption et la vitesse d'adsorption, le bilan moléculaire s'écrit donc :

$$S v_d + J = \frac{J p}{k T} + \frac{V}{k T} \frac{dp}{dt} + S v_a$$

où v_d est la vitesse de la réaction de désorption en molécules par unité de surface et de temps, v_a la vitesse de la réaction d'adsorption, S la surface de l'échantillon.

En général, les conditions expérimentales sont telles que $J = 0$ et $v_a = 0$, de sorte que :

$$(1) \quad S v_d = \frac{V}{k T} \frac{dp}{dt} + \frac{J p}{k T}$$

Deux cas limites permettant une exploitation simple des résultats expérimentaux peuvent être envisagés :

- 1) la vitesse de pompage est nulle : La vitesse de désorption est obtenue en dérivant les courbes pression-temps.
- 2) la vitesse de pompage est telle que $\frac{V}{k T} \frac{dp}{dt} \ll \frac{J p}{k T}$: La vitesse de désorption est proportionnelle à la pression.

Entre ces deux cas limites on peut soit résoudre l'équation (1) à partir de la pression mesurée, soit la faire intégrer par un circuit électronique et enregistrer directement la vitesse de désorption.

Dans la plupart des cas l'exploitation des résultats expérimentaux se

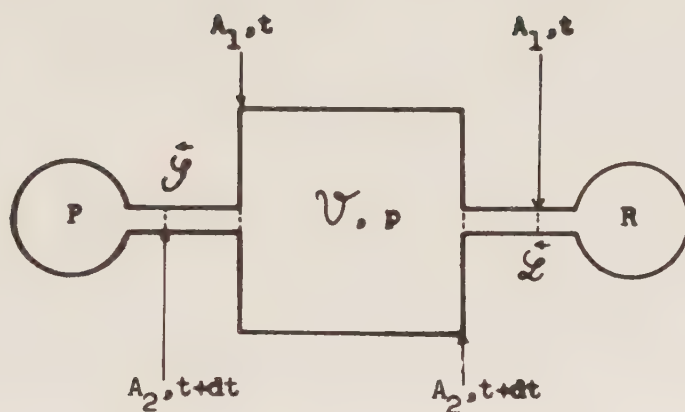


FIGURE 8 - Etablissement du bilan moléculaire.

fait à partir des courbes représentant la vitesse de désorption en fonction du temps. Nous ne considérerons que deux types de programmation de température : linéaire ($T = T_0 + \beta t$) et réciproque ($1/T = 1/T_0 - \alpha t$).

La vitesse de désorption d'un gaz est fonction de la température de l'échantillon. Si l'adsorption n'est pas dissociante elle peut être formulée de la manière suivante (5) :



Nous désignerons par γ les concentrations superficielles des espèces adsorbées, ainsi γ_{AS} représentera la concentration du gaz A adsorbé sur la surface S, par extension γ_S représentera la concentration superficielle de sites d'adsorption libre et γ_0 le nombre total de sites par unité de surface.

La vitesse pourra donc s'écrire :

$$(2) \quad v = v_d - v_a = k_d \gamma_{AS} - k_a \gamma_S C_A$$

k_a et k_d étant respectivement les constantes d'adsorption et de désorption, C_A la concentration de A en nombre de molécules par unité de volume dans la phase gazeuse. Soit σ le taux de recouvrement de la surface, défini par $\sigma = \frac{\gamma_{AS}}{\gamma_0}$, l'équation (2) devient :

$$(2a) \quad v = - \frac{d\gamma_{AS}}{dt} = - \gamma_0 \frac{d\sigma}{dt} = \gamma_0 k_d \sigma - \gamma_0 k_a C_A (1 - \sigma)$$

ou encore :

$$(2b) \quad - \frac{d\sigma}{dt} = k_d \sigma - k_a C_A (1 - \sigma)$$

Dans le cas d'une adsorption dissociante telle que celle de l'hydrogène par les métaux de transition (5) :



la vitesse est donnée par :

$$(3) \quad v = - \frac{1}{2} \frac{d\gamma_{AS}}{dt} = k_d \gamma_{AS}^2 - k_a C_A \gamma_S^2 ,$$

ou bien :

$$(3a) \quad v = - \frac{\gamma_o}{2} \frac{d\sigma}{dt} = k_d (\gamma_o \sigma)^2 - k_a c_A \gamma_o^2 (1 - \sigma)^2,$$

et l'on obtient pour $-\frac{d\sigma}{dt}$:

$$(3b) \quad - \frac{d\sigma}{dt} = 2 \gamma_o k_d \sigma^2 - 2 \gamma_o k_a c_A (1 - \sigma)^2$$

Si la vitesse d'adsorption est négligeable par rapport à la vitesse de désorption, les relations (2b) et (3b) peuvent s'écrire sous la forme :

$$(4) \quad v_d = - \frac{1}{x} \frac{d\gamma_{AS}}{dt} = k_d \gamma_{AS}^x,$$

avec $x = 1$ ou 2 et $k_d = A e^{-E_d/RT}$, la formule (4) devient :

$$(4a) \quad - \frac{d\gamma_{AS}}{dt} = \gamma_o \frac{d\sigma}{dt} = x A e^{-E_d/RT} \gamma_o^x \sigma^x$$

ou encore :

$$(5) \quad \frac{d\sigma}{dt} = x A e^{-E_d/RT} \gamma_o^{x-1} \sigma^x$$

en posant $k_x = x A \gamma_o^{x-1} e^{-E_d/RT}$, on pourra écrire $\frac{d\sigma}{dt}$ pour un ordre quelconque sous la forme :

$$(5a) \quad \frac{d\sigma}{dt} = k_x \sigma^x$$

avec $k_x = A_x e^{-E_d/RT} = x A \gamma_o^{x-1} e^{-E_d/RT}$.

La lettre x représente l'ordre de la réaction de désorption, si l'adsorption est dissociante $x = 2$, dans le cas contraire $x = 1$.

2.1.1 Désorption à partir de sites ayant une énergie d'activation unique

1°) Maximum de vitesse de désorption

Les courbes vitesse-temps présentent un maximum correspondant à $\frac{d^2\sigma}{dt^2} = 0$. La température variant avec le temps suivant une loi connue, σ pourra être considérée comme une fonction du temps et la dérivée seconde devient :

$$(6) \quad \frac{d^2\sigma}{dt^2} = -A \gamma_o^{x-1} e^{-E_d/RT} x^2 \frac{d\sigma}{dt} \sigma^{x-1} - x \frac{dT}{dt} \cdot \frac{E_d}{RT^2} A \gamma_o^{x-1} \sigma^x e^{-E_d/RT}$$

Dans le cas d'une programmation linéaire ($T = T_o + \beta t$) et d'une désorption du premier ordre, on peut écrire :

$$\frac{d^2\sigma}{dt^2} = -A e^{-E_d/RT} \frac{d\sigma}{dt} - \beta \frac{E_d}{RT^2} A \sigma e^{-E_d/RT}$$

D'après la relation (5) et sachant que $\left(\frac{d^2\sigma}{dt^2}\right)_{T=T_M} = 0$, on a :

$$(7) \quad A e^{-E_d/RT_M} = \beta \frac{E_d}{RT_M^2}$$

La relation (7) peut s'écrire sous forme logarithmique :

$$(8) \quad \boxed{2 \log T_M - \log \beta = \frac{E_d}{2,3RT_M} + \log \frac{E_d}{AR}}$$

Dans le cas d'une adsorption dissociante, on obtient :

$$\frac{d\sigma}{dt} = -2 A \gamma_o \sigma^2 e^{-E_d/RT}$$

$$\frac{d^2\sigma}{dt^2} = -4A \gamma_o \frac{d\sigma}{dt} e^{-E_d/RT} - 2\beta \frac{E_d}{RT^2} A \gamma_o \sigma^2 e^{-E_d/RT}.$$

Les valeurs de T et de σ correspondant au maximum de la vitesse de désorption vérifient la relation :

$$(9) \quad 2 A \gamma_o \sigma_M e^{-E_d/RT_M} = \beta \frac{E_d}{RT_M^2}$$

Nous démontrerons ultérieurement que $\sigma_M = \frac{\sigma_o}{2}$ (σ_o représente le taux de recouvrement initial de la surface), de sorte que :

$$(10) \quad A \gamma_o \sigma_o e^{-E_d/RT_M} = \beta \frac{E_d}{RT_M^2},$$

soit sous une forme logarithmique,

$$(11) \quad \boxed{2 \log T_M - \log \beta = \frac{E_d}{2,3RT_M} + \log \frac{E_d}{RA \gamma_o \sigma_o}}$$

Pour une réaction du premier ordre la température du maximum de désorption est indépendante du taux de recouvrement initial et un diagramme sur lequel la quantité $(2 \log T_M - \log \beta)$ est portée en fonction de $1/T_M$ permet de calculer l'énergie d'activation de désorption et le facteur préexponentiel A. Mais dans le cas d'une désorption du second ordre, la température du maximum du pic dépend du taux de recouvrement initial.

Les mêmes calculs peuvent être effectués pour une programmation réciproque de la température :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_o} - \alpha t$$

Ils conduisent aux résultats suivants :

$$\begin{aligned}
 x = 1, \quad & \left\{ \begin{aligned} (12a) \quad \frac{E_d}{R} &= \frac{A}{\alpha} e^{-E_d/RT_M}, \\ (12b) \quad \log \alpha &= \frac{-E_d}{2,3RT_M} + \log \frac{AR}{E_d}, \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 x = 2, \quad & \left\{ \begin{aligned} (13a) \quad \frac{E_d}{R} &= \frac{\gamma_o A \sigma_o}{\alpha} e^{-E_d/RT_M}, \\ (13b) \quad \log \alpha &= \frac{-E_d}{2,3RT_M} + \log \frac{RA \gamma_o \sigma_o}{E_d}, \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

Ces relations permettent une exploitation plus simple des courbes expérimentales puisqu'il suffit de porter $\log \alpha$ en fonction de $1/T_M$, cependant la réalisation d'une programmation de température de ce type peut présenter quelques difficultés.

2*) Forme des pics

La forme des courbes de vitesse de désorption en fonction de la température de l'échantillon peut être utilisée pour déterminer l'ordre de la réaction de désorption et permet de savoir si l'énergie d'activation est constante ou fonction du taux de recouvrement de la surface.

a) - Programme linéaire de température

Pour obtenir la fonction décrivant la courbe de vitesse il faut intégrer l'équation (5),

$$(14) \quad - \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{d\sigma}{\sigma^x} = \frac{x A \gamma_o^{x-1}}{\beta} \int_{T_1}^{T_2} e^{-E_d/RT} dT$$

Le premier membre est facilement intégré :

$$(15) \quad \begin{cases} x = 1 & - \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{d\sigma}{\sigma^x} = \log \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \\ x = 2 & = \frac{1}{\sigma_2} - \frac{1}{\sigma_1} \end{cases}$$

L'intégrale du second membre peut être évaluée par intégration par partie en posant $u = -\frac{E_d}{RT}$ et sachant que pour $|u| \gg 1$,

$$(16) \quad \int_{-\infty}^u \frac{e^t}{t} dt = \frac{e^u}{u} \left(1 + \frac{1!}{u} + \frac{2!}{u^2} + \dots \right)$$

Puisque $E_d/RT \gg 1$, les termes du deuxième ordre peuvent être négligés devant ceux du premier ordre; l'intégration par partie conduit à :

$$(17) \quad \frac{x A \gamma_0^{x-1}}{\beta} \int_{T_1}^{T_2} e^{-E_d/RT} dt \approx \frac{x A \gamma_0^{x-1}}{\beta} \frac{R}{E_d} (T_2^2 e^{-E_d/RT_2} - T_1^2 e^{-E_d/RT_1}).$$

Considérons d'abord le cas d'une réaction du premier ordre, les équations (7), (15) et (17) permettent d'obtenir la relation suivante :

$$(18) \quad \log \frac{\sigma_0}{\sigma_M} = 1 - \left(\frac{T_0}{T_M} \right)^2 e^{-E_d/R \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_M} \right)} \approx 1$$

Le taux de recouvrement de la surface pour la température correspondant au sommet du pic est donc $\sigma_M \approx \frac{\sigma_0}{e}$. La combinaison des relations (5), (15) et (17) conduit à une équation qui décrit la forme de la courbe de vitesse de désorption :

$$(19) \quad \log \frac{v_{dM}}{v_d} = \frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) + \left(\frac{T}{T_M} \right)^2 e^{-E_d/R \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right)} - 1.$$

Nous voyons que le remplacement de T par $(2T_M - T)$ dans la relation (19)

$$(24a) \quad x = 1 \quad \text{Log} \frac{v_{dM}}{v_d} = \frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) + e^{-\frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right)} - 1,$$

$$(24b) \quad x = 2 \quad \frac{v_{dM}}{v_d} = \cosh^2 \left[\frac{E_d}{2R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) \right],$$

et comme dans le cas d'une programmation linéaire :

$$(25) \quad \begin{cases} x = 1 & \frac{\sigma_M}{\sigma_0} \approx \frac{1}{e} \\ x = 2 & \frac{\sigma_M}{\sigma_0} \approx \frac{1}{2} \end{cases}$$

2.1.2 Energies d'activation non constantes

Deux cas se présentent suivant que l'on a une suite de valeurs discrètes de l'énergie ou un continuum de sites hétérogènes. Ces deux possibilités ont été étudiées par G. CARTER (28 - 32 - 33).

1°) Les atomes adsorbés correspondent à des sites ayant des énergies d'activation de désorption différentes, prenant des valeurs discrètes

Il est intéressant de noter qu'il existe une analogie avec les spectres optiques; la vitesse de désorption correspond à l'intensité et la température à la fréquence. Cette analogie a été signalée par EHRlich à propos des travaux de URBACH (31); ce dernier étudiait la thermoluminescence des solides et dans ce cas l'intensité lumineuse est proportionnelle à la vitesse à laquelle s'échappent les électrons.

Nous ne considérerons que le cas d'une désorption du premier ordre. La concentration superficielle des atomes j adsorbés sur les sites d'énergie E_j est τ_j :

$$(26) \quad \frac{d\tau_j}{dt} = -A \tau_j e^{-E_j/RT}$$

Les calculs développés dans les paragraphes précédents peuvent être appliqués aux atomes j . Nous avons vu que pour le maximum de vitesse de désorption il était possible d'écrire la relation suivante :

$$(27) \quad A_j e^{-E_j/RT_M} = \frac{E_j}{RT_M^2} \cdot \frac{dT}{dt}$$

De même pour les sites d'énergie $E_j + \Delta E_j$,

$$A' e^{-\left(\frac{E_j + \Delta E_j}{RT'_M}\right)} = \frac{E_j + \Delta E_j}{RT'^2_M} \cdot \frac{dT}{dt}$$

Par analogie avec les spectres optiques, le pouvoir de résolution sera $E_j/\Delta E_j$. Deux pics de désorption de même hauteur seront séparés lorsque la vitesse dans la vallée sera égale à 37% (e^{-1}) de la valeur maximale.

Soit T_e la température pour laquelle la vitesse vaut 37% de la vitesse maximale pour les sites d'énergie E_j , T'_e la température pour les sites $E_j + \Delta E_j$ (figure 9).

La condition pour que les pics soient séparés est :

$$(28) \quad T_e - T_M + T'_M - T'_e \leq T'_M - T_M$$

Il est difficile d'évaluer la résolution d'une manière générale pour une programmation de température quelconque. Le calcul ne peut être mené que pour des cas particuliers. Cependant on peut dire que la résolution croît lorsque la vitesse de chauffage diminue, mais cela conduit à utiliser un système de détection très sensible. Il est en général nécessaire de trouver un compromis entre la résolution et la sensibilité de la détection.

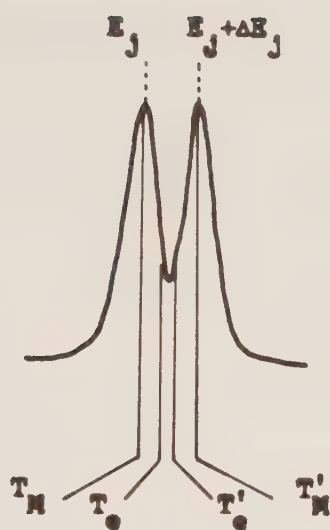


FIGURE 9 - Conditions de séparation de deux pics.

2°) Les atomes descendent à partir d'un continuum de sites hétérogènes de différentes énergies d'activation de désorption.

En ne considérant que le cas du premier ordre il faudrait résoudre l'équation (5a) :

$$\frac{d\gamma}{dt} = - A \gamma e^{-E_d/RT}$$

dont la solution serait :

$$(29) \quad \gamma = \gamma_1 e^{-A \int_0^t e^{-E_d/RT} dt}$$

La population initiale γ_1 est une fonction inconnue $p(E)$ de l'énergie d'activation de désorption. Le nombre de sites initiaux γ_1 occupés entre les énergies E et $E + \Delta E$ est donnée par :

$$\Delta \gamma_1 = p(E) \Delta E$$

Après un temps t le nombre de sites occupés dans le domaine d'énergie est

$$\Delta \gamma = p(E) e^{-A \int_0^t e^{-E/RT} dt} \Delta E$$

Soient E_1 et E_2 les deux valeurs extrêmes de l'énergie, le nombre total de sites occupés entre E_1 et E_2 est :

$$(30) \quad \gamma = \int_{E_1}^{E_2} p(E) e^{-A \int_0^t e^{-E/RT} dt} dE ,$$

la vitesse de désorption devient :

$$(31) \quad \frac{d\gamma}{dt} = - A \int_{E_1}^{E_2} p(E) e^{-E/RT} e^{-A \int_0^t e^{-E/RT} dt} dE$$

Même dans le cas simple d'une programmation de température linéaire ou réciproque et en supposant une population constante des sites de E_1 à E_2 , c'est à dire $p(E) = C$, le calcul de l'intégrale définie dans l'équation (31) est très difficile. Il est possible dans le cas d'une variation de la température en escalier. Nous n'exposerons pas cette méthode dans ce mémoire, elle a été décrite par G. CARTER (28).

W.A. GRANT et G. CARTER (32) ont également calculé la vitesse de désorption pour une distribution initiale uniforme des sites dans le cas d'une programmation linéaire de la température. Pour des énergies E_1 et E_2 égales respectivement à 20 et 50 kcal. et dans un domaine de température compris entre 300°K et 600°K, on aboutit à la formule approchée :

$$(32) \quad \frac{d\gamma}{dt} \approx 2 CRT \frac{\beta E'}{RT^2}$$

où l'énergie E' est une fonction de la température vérifiant une relation analogue à (10).

$$(33) \quad \frac{A}{\beta} \frac{RT^2}{E'} = e^{E'/RT}$$

Dans la plupart des cas on peut écrire :

$$\frac{d\gamma}{dt} = C^{te} \cdot E' ,$$

ce qui rejoint les résultats de REDHEAD (29), qui a démontré que la relation (33) équivalait à une relation de proportionnalité entre E et T de sorte que l'équation (32) signifie que $-d\gamma/dt$ est proportionnel à T^2 pour α et β donnés.

Pour une programmation réciproque de la température la vitesse de désorption est toujours proportionnelle à l'énergie E' qui vérifie cette fois la relation suivante :

$$\frac{AR}{\alpha E'} = e^{E'/RT}$$

3°) Méthode de calcul de la distribution de l'énergie des sites d'adsorption

La méthode consiste à remplacer le continuum par une suite fictive d'énergies discrètes avec des concentrations initiales inconnues (29 - 30). Les énergies sont limitées inférieurement et supérieurement à l'aide de données physiques. Cet intervalle d'énergie est découpé en une suite de valeurs discrètes. Pour chacune de ces énergies une vitesse de désorption est calculée par les équations 19 ou 21.

La vitesse expérimentale de désorption est comparée à l'ensemble des vitesses calculées. Chaque énergie peut alors être affectée d'un poids qui permet d'évaluer la distribution initiale de l'énergie des sites d'adsorption.

Du point de vue mathématique on remplace l'intégrale de l'équation 31,

$$(31) \quad -\frac{d\gamma}{dt} = \int_{E_1}^{E_2} p(E) f(E,T) dE$$

par une somme de la forme :

$$(34) \quad -\frac{d\gamma}{dt} = \sum_{i=1}^{i=N} p_i f(E_i,T) \Delta E ,$$

$f(E_i,T)$ est calculée par les équations 19 ou 21, $(-\frac{d\gamma}{dt})$ est mesurée sur la courbe expérimentale.

Les p_i sont les inconnues d'un système de KRAMER à N équations et N inconnues.

Un graphique sur lequel p est porté en fonction de E donne la courbe de distribution de l'énergie des sites d'adsorption.

2.2 Application à la thermodésorption

Le solide étudié est chauffé suivant une loi connue de variation de température dans un courant de gaz vecteur inerte. La concentration de l'adsorbat

est suivie dans la phase gazeuse par un catharomètre.

Soit F le débit du gaz vecteur, considérons une tranche de volume dV découpée dans le flux gazeux à la sortie du réacteur entre l'instant t et l'instant $t + dt$, il contient dN molécules d'adsorbat.

Si la concentration instantanée de l'adsorbat A dans la phase gazeuse est C_A :

$$dN = C_A dV + V dC_A$$

avec :

$$dV = F dt$$

$$dN = C_A F dt + V dC_A$$

donc :

$$(35) \quad \frac{dN}{dt} = C_A F + V \frac{dC_A}{dt}$$

Le premier membre de l'équation 35 représente le flux moléculaire unitaire de l'adsorbat à travers la section de sortie du réacteur. Lorsque le régime est pratiquement stationnaire,

$$\left| \frac{1}{C_A} \cdot \frac{dC_A}{dt} \right| \ll \frac{F}{V}$$

et $\frac{dN}{dt}$ représente le taux de production de l'adsorbat dans le réacteur.

$$\frac{dN}{dt} = C_A F$$

L'enregistrement du signal délivré par le catharomètre correspond alors à une courbe vitesse-temps et l'aire comprise sous la courbe de désorption est proportionnelle à la population initiale de sites d'adsorption.

Le bilan massique dans la phase gazeuse s'écrit (16) :

$$(36) \quad F C_A = S k_d \gamma_o^{x-1} \sigma^x - S k_a \gamma_o^{x-1} C_A (1 - \sigma)^x$$

La vitesse globale de désorption s'écrit, comme nous l'avons vu précédemment :

$$(37) \quad - \gamma_o \frac{d\sigma}{dt} = x k_d \gamma_o^{x-1} \sigma^x - x k_a \gamma_o^{x-1} C_A (1 - \sigma)^x,$$

S étant la surface de l'échantillon placé dans le réacteur.

Les équations 36 et 37 conduisent au système suivant :

$$(38) \quad C_A = \frac{S \gamma_o}{x F} \frac{d\sigma}{dt}$$

$$(39) \quad C_A = \frac{S \gamma_o^{x-1} x k_d \sigma^x}{F + S k_a x \gamma_o^{x-1} (1 - \sigma)^x}$$

Les solutions des équations 38 et 39 sont complexes, il faut faire des hypothèses simplificatrices. En supposant la surface homogène deux cas limites sont possibles :

2.2.1 Il n'y a pas de réadsorption

Cette hypothèse se traduit par :

$$F \gg S \gamma_o^{x-1} x k_a (1 - \sigma)^x,$$

cela nous conduit aux conditions définies pour l'étude de la désorption-éclair. Le système formé par les équations 38 et 39 se simplifie, il permet d'obtenir entre la température du maximum de vitesse de désorption et la vitesse de chauffage d'une part, entre l'ordre de la réaction et la forme des pics d'autre part, des relations identiques à celles obtenues pour la désorption-éclair.

2.2.2 La réadsorption a lieu librement

Dans ce deuxième cas limite,

$$F \ll S \gamma_o^{x-1} x k_a (1 - \sigma)^x,$$

de sorte que pour une désorption du premier ordre :

$$(40) \quad C = K \frac{\sigma}{1 - \sigma}$$

Formule dans laquelle K représente la constante de l'équilibre d'adsorption.

$$(41) \quad \begin{cases} K = \frac{k_d}{k_a} = A^* e^{-\Delta H/RT} \\ A^* = e^{\Delta S/R} \end{cases}$$

La combinaison des équations 38 et 39 permet d'exprimer la dérivée du taux de recouvrement par rapport au temps.

$$(42) \quad \begin{cases} -\frac{d\sigma}{dt} = \frac{FK}{S\gamma_o} \frac{\sigma}{1 - \sigma} \\ = \frac{F}{\gamma_o S} \left(\frac{\sigma}{1 - \sigma} \right) A^* e^{-\Delta H/RT} \end{cases}$$

Au maximum du pic $\frac{d^2\sigma}{dt^2} = 0$, soit en utilisant les équations 40 et 42, la température étant programmée linéairement :

$$(43) \quad K_M = \frac{\beta S \gamma_o}{F} (1 - \sigma_M)^2 \frac{\Delta H}{RT_M^2}$$

Cette dernière relation peut s'écrire sous une forme logarithmique :

$$(44) \quad \boxed{2 \log T_M - \log \beta = \frac{\Delta H}{2,3RT_M} + \log \left[\frac{(1 - \sigma_M)^2 S \gamma_o \Delta H}{R F A^*} \right]}$$

Pour une désorption du second ordre :

$$(45) \quad C = K \frac{\sigma^2}{(1 - \sigma)^2}$$

d'où l'on tire :

$$-\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{2F}{S\gamma_o} \frac{\sigma^2}{(1 - \sigma)^2} A^* e^{-\Delta H/RT}$$

et

$$-\frac{d^2\sigma}{dt^2} = \frac{2F}{S\gamma_o} A^* e^{-\Delta H/RT} \frac{2\sigma}{(1-\sigma)^3} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\Delta H}{RT^2} \frac{2F}{S\gamma_o} \frac{\sigma^2}{(1-\sigma)^2} A^* e^{-\Delta H/RT}$$

pour $T = T_M$, $\frac{d^2\sigma}{dt^2} = 0$ donc :

$$(46) \quad \frac{T_M^2}{\beta} e^{-\Delta H/RT} = \frac{\gamma_o S \Delta H (1 - \sigma_M)^3}{4 \sigma_M A^* F R}$$

ou sous forme logarithmique :

$$(47) \quad 2 \log T_M - \log \beta = \frac{\Delta H}{2,3RT_M} + \log \frac{\gamma_o S \Delta H (1 - \sigma_M)^3}{4 \sigma_M A^* F R}$$

La quantité $(2 \log T_M - \log \beta)$ portée en fonction de $1/T_M$ ne permet plus d'évaluer l'énergie d'activation de désorption, mais la chaleur d'adsorption.

Un troisième cas peut être envisagé lorsque la vitesse de désorption est contrôlée par la diffusion des gaz dans un solide poreux.

2.2.3 Vitesse de désorption contrôlée par la diffusion des gaz dans le solide

Si la vitesse de désorption du gaz dans le catalyseur poreux contrôle la vitesse de désorption, AMENOMIYA et CVETANOVIC (16) ont montré que la relation obtenue à partir du système formé par les équations 38 et 39 devenait :

$$(48) \quad (2 + \alpha) \log T_M - \log \beta = \frac{\Delta H}{2,3RT_M} + \log \frac{l^2 \Delta H}{\pi^2 R D_0}$$

pour $T = T_0 + \beta t$ et en supposant les pores cylindriques, de longueur moyenne l , D_0 est la constante de diffusion.

Si la vitesse de diffusion est régie par la loi de KNUDSEN (libre parcours moyen des molécules très grand par rapport au diamètre des pores), $\alpha = 0,5$.

2.3 Conclusion

La thermodésorption permet d'obtenir des résultats qualitatifs et quantitatifs sur la nature des phases adsorbées et leur cinétique de désorption.

Cependant l'application de cette technique aux catalyseurs pulvérulents peut introduire des causes d'erreur propres à la nature de ces produits. Les deux principales sont d'une part la difficulté de déterminer avec précision la température exacte de la poudre, d'autre part, pour les catalyseurs à grande surface, les perturbations apportées aux mesures par les phénomènes de diffusion. Aussi nous paraît-il nécessaire de comparer les résultats de cette technique avec ceux obtenus par d'autres méthodes.

3 - PREPARATION DES CATALYSEURS

Les catalyseurs étudiés contiennent de 10 à 40% d'iridium en poids déposé sur une alumine de transition. Ils ont été préparés par les deux techniques suivantes (38) :

1) Cogélification de monohydrate d'alumine et d'acide chloroiridique ($\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x \text{H}_2\text{O}$).

2) Imprégnation d'une alumine, ou plus généralement d'un support poreux, par une solution d'acide chloroiridique. Pour les études de spectroscopie infrarouge, l'alumine imprégnée est pastillée sous une pression de 3 à 5 t/cm².

Lorsque nous avons commencé ce travail, l'acide chloroiridique disponible sur le marché français était impur et contenait, outre une grande quantité de sodium (5 à 10%), une importante proportion de trichlorure d'iridium (IrCl_3) insoluble dans l'eau. Cet "acide chloroiridique" présentait une solubilité tout à fait insuffisante (inférieure à 10%) pour réaliser des catalyseurs à forte concentration d'iridium. La mise au point d'une méthode de préparation de l'acide chloroiridique propre a constitué la première étape de la fabrication de ces catalyseurs.

3.1 Méthode de préparation de l'acide chloroiridique

L'acide chloroiridique commercial est dissout dans une solution concentrée d'acide nitrique. La solution est portée à ébullition, puis elle est évaporée quasiment à sec.

Le résidu est repris par l'eau et porté à nouveau à ébullition; on ajoute alors de l'ammoniaque concentrée jusqu'à obtention d'un pH = 9. Le précipité obtenu est décanté, puis lavé plusieurs fois.

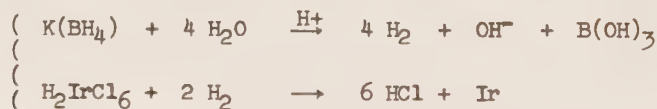
Après filtration, le précipité est repris par l'acide chlorhydrique concentré et chauffé jusqu'à dissolution totale, en présence d'eau oxygénée pour maintenir l'iridium au degré d'oxydation +4. La solution est ensuite concentrée au bain de sable à 70°C jusqu'à saturation, en ajoutant périodiquement de l'eau oxygénée. La solution ainsi préparée titre entre 100 et 150 g d'iridium par litre

et contient moins de 0,05% de sodium. Pour faciliter l'exposé, nous appellerons le composé soluble de l'iridium ainsi préparé acide chloroiridique, en notant, cependant, que sa formule chimique reste à préciser.

3.2 Préparation des catalyseurs par cogélification

La cogélification de monohydrate d'alumine et d'acide chloroiridique est réalisée à partir d'une boehmite fine rehydratable qui nous a été fournie par la Société PECHINEY - SAINT-GOBAIN. La boehmite est rehydratée par la solution d'acide chloroiridique, contenant la quantité d'iridium nécessaire pour obtenir la concentration métallique désirée dans le catalyseur.

Le mélange des deux constituants conduit, à la température ambiante, à la formation d'un gel qui, après agitation et séchage à l'étuve à 110° est chauffé à 500°C sous courant d'azote pendant 2 heures. La boehmite se transforme en alumine γ , l'acide chloroiridique en un mélange d'iridium et de trichlorure d'iridium. Puis, le catalyseur est réduit, soit par l'hydrogène à 300°C, soit par le borohydrure de potassium en solution aqueuse 2 M :



Il est ensuite séché et activé par l'hydrogène à 250°C.

3.3 Préparation des catalyseurs par imprégnation d'un support poreux

Cette méthode a permis la préparation d'échantillons de catalyseurs à l'iridium déposé sur diverses aluminés et sur la silice.

L'acide chloroiridique obtenu par le processus décrit en 3.1 présente une grande solubilité. Grâce à ces solutions très concentrées, il devient possible de déposer, en un nombre d'imprégnations réduit, des quantités importantes d'iridium sur des supports ayant une porosité moyenne.

Pour un solide ayant un volume poreux V_p cm³/g, pour une solution imprégnante contenant x g de métal par cm³, la quantité déposée en une imprégnation est donnée par la formule suivante (34) :

$$Z (\% \text{ massique}) = \frac{V_p \cdot x \cdot 100}{1 + V_p \cdot x}$$

$$\text{si } V_p = 0,5 \text{ cm}^3/\text{g} \text{ et } x = 0,1 \text{ g/cm}^3$$

$$Z = \frac{0,5 \cdot 0,1 \cdot 100}{1 + 0,5 \cdot 0,1}$$

$$\underline{Z = 4,2\%}$$

Une dizaine d'imprégnations successives conduisent à des catalyseurs contenant entre 30 et 35% de métal.

Entre chaque imprégnation, le catalyseur est séché, puis réduit par l'hydrogène à 350°C.

Le support utilisé est une alumine γ provenant de la calcination d'un gel de boehmite fine à 500°C pendant 2 heures; sa surface spécifique est de 270 m²/g, son volume poreux total de 0,65 cm³/g.

3.4 Préparation des échantillons utilisés en spectroscopie infrarouge

Pour conserver une transparence suffisante aux échantillons, nous avons utilisé une alumine moins dense et mieux adaptée à l'étude des phases adsorbées par spectroscopie infrarouge.

L'alumine "C" DEGUSSA nous a donné des résultats satisfaisants. Elle est imprégnée par une solution d'acide hexachloroiridique en quantité telle qu'elle contienne 10% environ de métal en poids. Le mélange est séché à l'étuve à 150°C, broyé dans un mortier en agate, tamisé à 80 μ et, enfin, comprimée sous une pression de 3 à 5 t/cm².

La pastille est d'abord traitée sous 45 torr d'oxygène à 400°C, puis dégazée à la même température. La réduction est alors assurée par un chauffage à 350°C sous 300 torr d'hydrogène, suivi d'une désorption à 400°C sous 10⁻⁵ torr. La durée de chacun de ces traitements est de 2 heures.

Le traitement sous oxygène s'est avéré indispensable pour éliminer les impuretés adsorbées sur le support (23). En l'absence de ce traitement, l'on observe la formation d'une bande d'absorption vers 2030 cm⁻¹, qui indique la présence d'oxyde de carbone adsorbé (55).

Cet oxyde de carbone doit provenir de l'oxydation catalytique, au contact du métal, des hydrocarbures adsorbés sur le support.

4 - ETUDE MORPHOLOGIQUE DES CATALYSEURS

L'activité catalytique d'un solide dépend en premier lieu de sa morphologie. AMIEL (15), se référant à la classification établie par PRETTE en 1954 (68), estime qu'un catalyseur est défini par 4 paramètres :

- 1° L'habitus qui concerne l'aspect externe tel qu'il nous apparaît à l'oeil nu ou lors d'un examen au microscope optique.
- 2° La texture ou assemblage de la matière constituant l'habitus.
- 3° La structure qui est la nature et l'état d'organisation des phases.
- 4° Les propriétés interfaciales.

Nous avons d'abord considéré les trois premiers points; les propriétés interfaciales ont été plus particulièrement étudiées dans les chapitres suivants.

4.1 Habitus

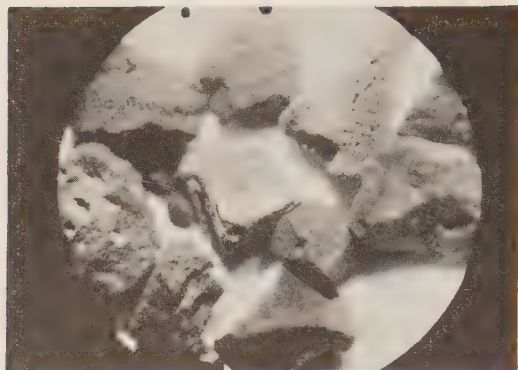
Le catalyseur est constitué de grains sans forme définie dont la granulométrie est comprise entre 1 et 2 mm (figure 10).

Un examen au microscope optique révèle, d'une part la présence de macropores, et d'autre part l'existence de petits cristaux d'iridium dont la taille peut atteindre quelques microns.

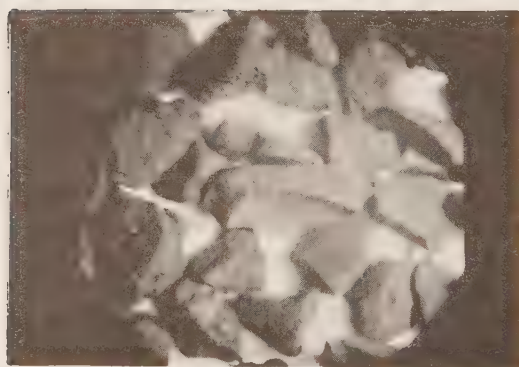
4.2 Texture

4.2.1 Surfaces spécifiques totales

La surface spécifique totale a été mesurée par adsorption d'azote à 77°K pour les différents catalyseurs. Dans le cas d'une préparation par imprégnation, elle décroît rapidement lorsque la teneur métallique augmente jusqu'à 20%, puis se stabilise ensuite (figure 11).



(1) - Catalyseur préparé par cogelification



(2) - Catalyseur préparé par imprégnation

FIGURE 10 - Examen des catalyseurs à la loupe binoculaire (X.8)

Pour les échantillons obtenus par cogélification de monohydrate d'alumine et d'acide chloroiridique, la surface spécifique est peu différente de celle de l'alumine γ obtenue par calcination du gel de boehmite à la même température (tableaux 2a et 2b).

La décroissance de la surface spécifique provient de l'obstruction des micropores par l'iridium déposé. Ce phénomène ne se produit pas dans le cas de la cogélification car la microporosité se crée après l'incorporation du métal.

La surface spécifique des pastilles utilisées en spectroscopie infra-rouge est de $97 \text{ m}^2/\text{g}$.

	Noir Ir réduit KBH_4	Catalyseurs préparés par cogélification					Gel boehmite calciné 550°C
% massique Ir	100	36	30	20	10	5	0
S_g BET m^2/g	6,0	127	124	125	147	168	170

	Alumine γ	Catalyseurs préparés par imprégnation					
% massique Ir	0	9	20	23,5	26	33	37,5
S_g BET m^2/g	270	210	175	162	145	139	131

tableaux 2a et 2b : surfaces spécifiques totales des différents échantillons de catalyseur.

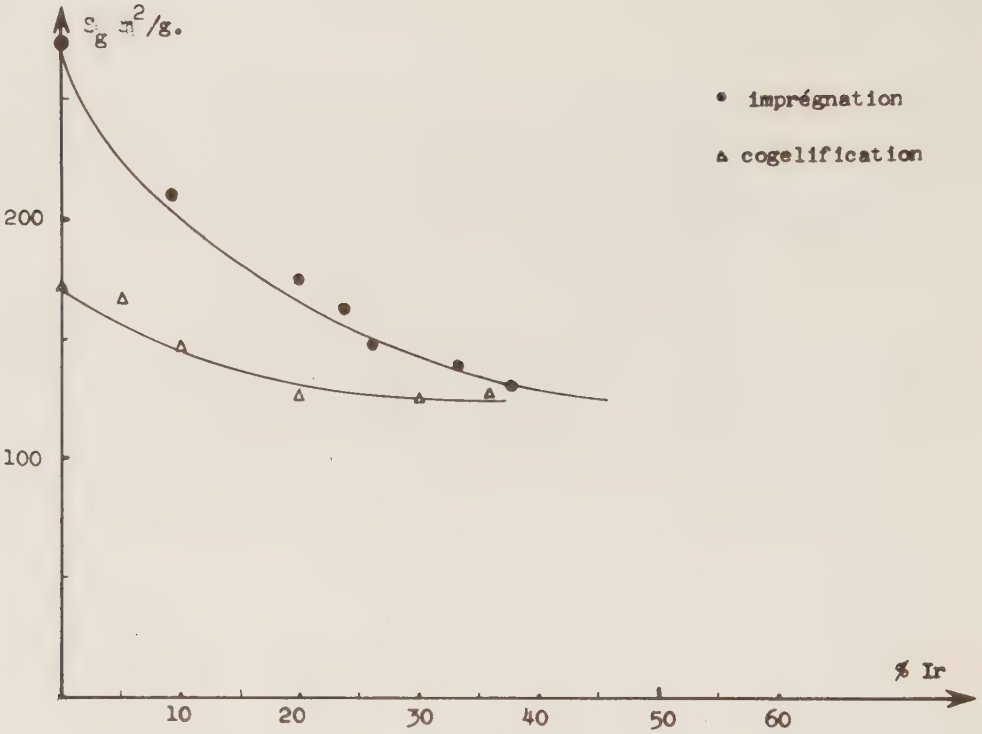


FIGURE 11 - Variation de la surface spécifique totale avec la concentration en iridium.

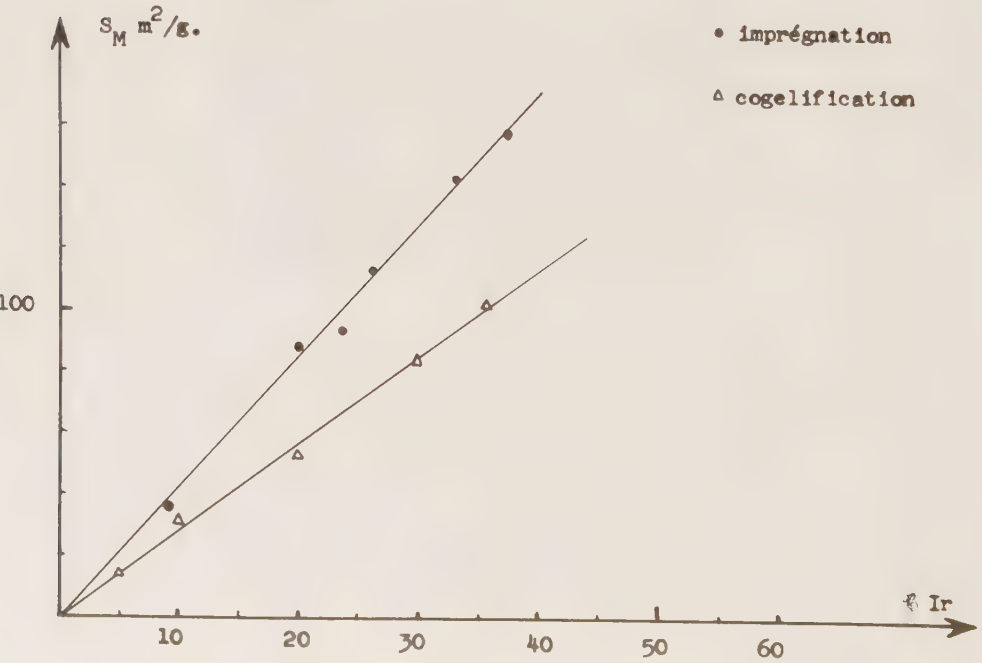


FIGURE 12 - Variation de surface métallique avec la concentration en iridium.

4.2.2 Surfaces métalliques

L'activité catalytique des métaux déposés est directement liée à la surface métallique du catalyseur. Aussi est-il important de connaître l'état de division du métal. Lorsque la dimension des cristallites est inférieure à quelques dizaines d'angströms, on ne peut plus les observer directement, même par microscopie électronique.

Nous avons étudié l'influence du mode de préparation et de la concentration métallique sur la surface métallique de différents catalyseurs (tableaux 3 et 4).

1° Mode de préparation

La préparation d'un catalyseur par imprégnation d'un support poreux par l'acide chloroiridique conduit à une surface métallique plus grande que par cogélification car la totalité de l'iridium est accessible à l'hydrogène. Pour les catalyseurs cogélifiés, une certaine quantité du métal est enchassé dans l'alumine et n'est ni accessible à l'hydrogène, ni actif dans la réaction de décomposition de l'hydrazine (figure 12).

Dans le cas des catalyseurs cogélifiés, une réduction de l'acide chloroiridique par le borohydrure de potassium en solution aqueuse, suivie d'un séchage sous hydrogène à 250°C, permet d'obtenir une meilleure dispersion du métal.

2° Concentration métallique

Nous avons préparé 5 échantillons par cogélification à 5, 10, 20, 30 et 36% d'iridium et 6 autres par imprégnation à 9, 20, 23,5, 26, 33 et 37,5% d'iridium en poids. Les résultats obtenus montrent une proportionnalité entre la surface métallique et la teneur en iridium (figure 12)

Cette surface devra atteindre une valeur limite lorsque l'alumine sera recouverte d'une monocouche d'iridium.

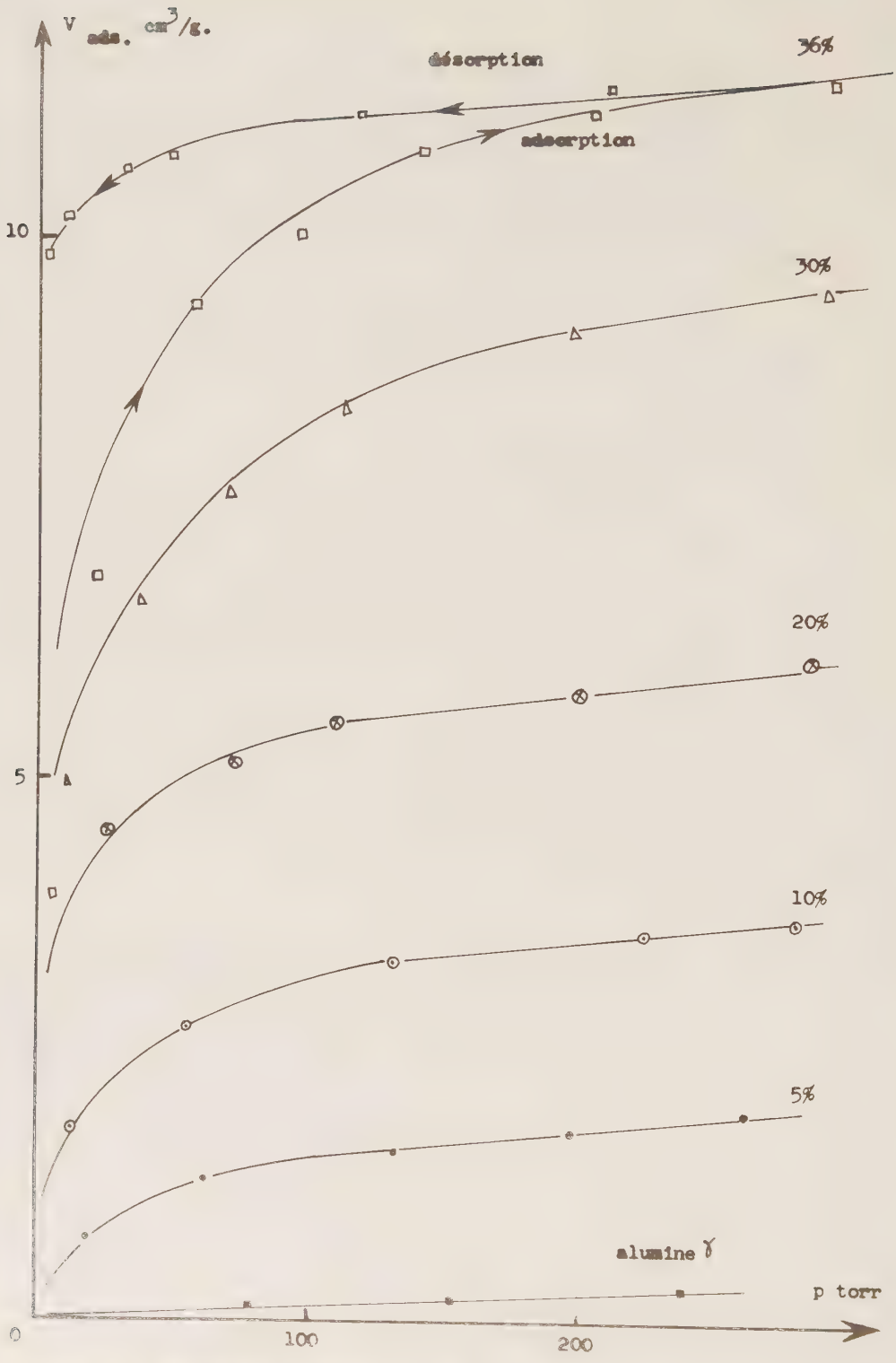


FIGURE 17 Isothermes d'adsorption-désorption de l'hydrogène à $200^\circ C$.

Cataly- seur	% massique Ir	V150 cm ³	H/Ir atomique	S _M m ² /g cat.	S _M m ² /g Ir	$\frac{d}{\text{\AA}}$ calculée	$\frac{d}{\text{\AA}}$ mesurée micro. élect.
imprégné	9	3,81	0,73	18	200	13,4	30
-	20	9,4	0,80	44	220	17,2	-
-	23,5	9,8	0,71	46	196	13,7	-
-	26	11,9	0,79	56	216	12,8	-
-	33	15,1	0,79	71	216	12,8	-
-	37,5	16,8	0,77	79	211	12,7	-
pastille I.R.	10			37	370	9	20

tableau 3 : surfaces métalliques et dimension moyenne des particules d'iridium déposé pour des catalyseurs préparés par imprégnation.
(V150 : volume d'hydrogène adsorbé sous une pression de 150 torr).

Cataly- seur	% massique Ir	V150 cm ³	H/Ir atomique	S _M m ² /g cat.	S _M m ² /g Ir	$\frac{d}{\text{\AA}}$ calculée	$\frac{d}{\text{\AA}}$ mesurée micro. élect.
Noir Ir KBH ₄	100	1,45	0,025		6,75	390	400
cogélifié	5	1,65	0,70	7,7	154	17,4	30
-	10	3,30	0,57	15,2	152	17,6	30
-	20	5,65	0,49	26,4	134	20,0	30
-	30	8,8	0,50	41,2	138	19,4	30
-	36	10,8	0,51	50,5	140	19,1	30
réduit KBH ₄	36	16,7	0,79	78,0	216	12,8	30

tableau 4 : surfaces métalliques et dimension moyenne des particules d'iridium déposé pour des catalyseurs préparés par cogélification.

D'après EMMETT (34), la teneur correspondant à cette monocouche est de 40% en poids pour une alumine ayant une surface spécifique de 270 m²/g.

Si la surface métallique croît linéairement, la dimension des cristallites est constante, l'état de division du métal est donc inhérent à la méthode de préparation et indépendant de la quantité d'iridium.

Le tracé des isothermes d'adsorption et de désorption de l'hydrogène à 200°C fait apparaître le caractère irréversible de l'adsorption (figure 13).

4.2.3 Microscopie électronique

L'observation au microscope électronique a été pratiquée sur les granulés désagregés en fragments transparents dispersés dans l'eau par les ultrasons. Ce sont eux qui apparaissent sur les photos en masses foncées. A l'état finement divisé, l'iridium opacifie fortement le support; en cristaux de plus de 30 Å environ, il est directement visible sous forme de petits grains noirs.

Sur les catalyseurs préparés par cogélification, il est possible d'observer deux populations de particules d'iridium.

- La première, la plus importante, est très fine et correspond à des agrégations de quelques mailles élémentaires, dont la dimension est inférieure à 30 Å (figures 14 et 15). Avec un fort grossissement, cette population est directement observable (figure 15, x 250 000).
- La seconde apparaît sous la forme de particules dont la taille varie entre 0,05 et 1 μ suivant les clichés. Ces particules correspondent, soit à des microcristaux, soit à des agrégations de cristallites (figure 16).

L'imprégnation d'une alumine conduit à un catalyseur dans lequel le métal est mieux réparti et la seconde population n'apparaît que plus rarement sur les micrographies (figure 17). C'est, en particulier, le cas des pastilles

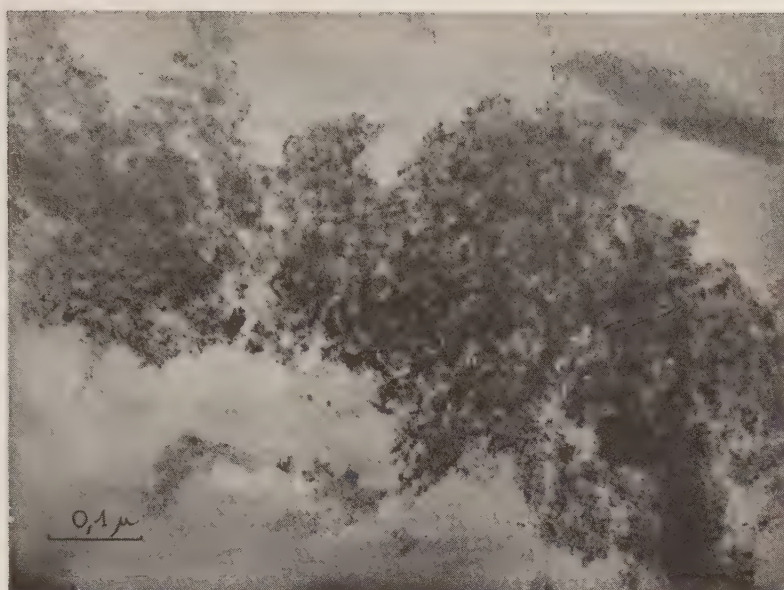


FIGURE 14 - Catalyseur préparé par cogelification (X.120 000)



FIGURE 15 - Catalyseur préparé par cogelification (X.250 000):
observation de la population fine.



FIGURE 16 - Observation de la population grosse de l'iridium déposé (X.70 000).



FIGURE 17 - Catalyseur préparé par imprégnation (X.75 000).

obtenues par imprégnation de l'alumine "C" de DEGUSSA, utilisées pour les expériences de spectroscopie infrarouge. Sur ces échantillons, la dispersion du métal est supérieure à celle observée pour les autres catalyseurs. Seule la population fine de l'iridium apparaît et la dimension des particules est inférieure à 20 Å (figure 18).

La mesure de la surface métallique par chimisorption d'hydrogène confirme cette évaluation, car la valeur trouvée, 37 m²/g de catalyseur conduit à une dimension moyenne de cristallite de 10 Å.

4.3 Structure

De nombreux auteurs ont déjà cherché à déterminer la nature du platine déposé sur l'alumine. Certains pensent que le platine est déposé sous forme de microcristaux métalliques. Il n'existe pas d'interaction électronique entre le métal et le support et l'activité catalytique est proportionnelle à la surface métallique mais indépendante de la dimension des cristallites (69 - 70 - 71 - 113).

Au contraire, d'autres auteurs supposent qu'il peut exister une interaction entre le métal et le support. Cette interaction et l'activité catalytique sont d'autant plus grandes que la dimension des cristallites est plus petite (72 - 73 - 74 - 113).

GOBLE et LAWRENCE (73), ont étudié des catalyseurs de déshydrocyclisation au platine déposé sur une alumine chlorée; ils admettent la possibilité de formation d'un complexe superficiel du platine de la forme :



Ce complexe serait responsable de l'activité particulière de ces catalyseurs. SEELIG (74) suppose que l'acide chloroplatinique et le support réagissent pour former un complexe du platine, qui contient des ions chlorure ou hydroxyle. Ce complexe n'est réduit que très lentement par l'hydrogène à 500°C.



(1) - X.100 000



(2) X.300 000

FIGURE 18 - Echantillons utilisés pour étudier l'adsorption de l'hydrogène par spectroscopie infra-rouge.

L'existence de ce complexe expliquerait la solubilité du platine déposé dans l'acide fluorhydrique et l'acétylacétone (74 - 75). Cependant, KLUKSDHAL et HOUSTON (76) n'ont pu solubiliser le platine que lorsque les catalyseurs ont été en contact avec l'air. Ils en concluent qu'il n'existe pas de complexe chloré du platine et que la chimisorption de l'oxygène rend possible la dissolution du métal.

La complexation du métal avec le support a été également mise en évidence dans le cas des catalyseurs au nickel (77 - 78 - 79) et au cobalt (114).

Nous avons essayé de préciser la nature de l'iridium déposé sur l'alumine en associant l'analyse chimique à la diffraction des rayons X.

4.3.1 Analyse chimique des catalyseurs

a) Dosage du chlore

L'alumine du catalyseur peut réagir avec l'acide chlorhydrique produit lors de la réduction de l'acide chloroiridique pendant la préparation du catalyseur. Le chlore fixé a été dosé par une méthode potentiométrique classique (80), l'échantillon étant au préalable dissout dans l'acide nitrique $N/2$ à l'ébullition.

Les résultats de ces dosages sont rassemblés dans le tableau 5. Ils ont été effectués sur les trois types de catalyseurs suivants :

- 1 - Catalyseurs préparés par cogélification.
- 2 - Catalyseurs préparés par imprégnation.
- 3 - Pastilles utilisées en spectroscopie infrarouge.

La quantité d'acide chlorhydrique produite est proportionnelle à la quantité d'acide chloroiridique utilisée, de sorte que la chloration est plus importante pour les catalyseurs à forte teneur métallique.

La concentration superficielle en atome de chlore peut être calculée par rapport à 100 Å^2 de surface spécifique totale ou à 100 Å^2 de surface libre de l'alumine (la surface libre étant évaluée par différence entre la surface spécifique totale et la surface métallique). Le nombre d'atomes de chlore fixé est supérieur à celui observé par BASSET, MATHIEU et PRETTRE dans une étude de l'action de l'acide chlorhydrique sur une alumine traitée préalablement sous vide à 200°C (81 - 82).

Catalyseurs	% massique Ir	Quantité de chlore fixé		
		mg/g	1cm Cl-/100 Å (b)	1cm Cl-/100 Å (c)
1	36	33,5	4,5	7,5
2	37,5	19,5	2,5	6,5
3	10	7,2	1,2	2,0
4 (a)	0	23,5	2,52	2,52

(a) Alumine prétraitée à 200°C sous vide. Action de HCl à 200°C. D'après les résultats de BASSET, MATHIEU et PRETIRE (81).

(b) Par rapport à la surface spécifique totale.

(c) Par rapport à la surface libre de l'alumine (surface spécifique totale diminuée de la surface métallique).

tableau 5 : quantité de chlore fixé par différents échantillons de catalyseur.

Trois remarques peuvent expliquer la différence entre les résultats obtenus.

1° La chloration ne se limite pas à la surface : le réseau de l'alumine est attaqué et il se forme du chlorure d'aluminium. BASSET, MATHIEU et PRETIRE (81) ont montré que cette réaction se produisait à partir de 230°C. Si la température atteint 300°C, le chlorure d'aluminium produit commence à se sublimer. L'activation et la réduction du catalyseur s'effectuant à 350°C, il peut se former une certaine quantité de chlorure d'aluminium.

2° La réaction de l'acide chlorhydrique avec l'alumine traitée à 200°C sous vide est une substitution des groupements hydroxyles par des atomes de chlore (81) :



Dans le cas de la préparation d'un catalyseur, l'alumine est imprégnée par une solution aqueuse d'acide chloroiridique. Sa surface est donc

plus hydratée que celle d'une alumine traitée à 200°C sous vide et le nombre de groupements OH susceptibles de réagir avec l'acide chlorhydrique est plus important.

3° La chloration observée peut résulter non pas d'une action de l'acide chlorhydrique mais d'une réaction de l'acide chloroiridique avec l'alumine.

Le chauffage du catalyseur provoquerait la réaction suivante :



L'oxyde d'iridium produit pourrait ensuite former, avec l'alumine, un oxyde mixte superficiel de formule $\text{Al}_{2x}\text{Ir}_{2(1-x)}\text{O}_3$.

b) Solubilisation de l'iridium

Sous forme métallique, l'iridium comme le platine est insoluble dans l'acide fluorhydrique et l'acétylacétone. Nous avons traité des échantillons de catalyseur et d'alumine par ces deux solvants.

L'alumine est solubilisée dans les deux cas. Sa dissolution dans l'acétylacétone conduit à une solution jaune paille. L'évaporation du solvant permet la cristallisation d'un composé jaunâtre qui se sublime à partir de 69°C.

L'acide fluorhydrique dissout partiellement le catalyseur. La partie insoluble est de l'iridium métallique; l'analyse qualitative effectuée sur la solution révèle la présence d'iridium.

Le catalyseur chauffé à reflux dans l'acétylacétone donne une solution brune et un résidu insoluble noir. Le résidu est de l'iridium métallique; l'analyse qualitative effectuée sur la solution après centrifugation révèle la présence d'iridium.

Après évaporation de l'acétylacétone, on obtient, d'une part des cristaux jaunâtres se sublimant à la même température que ceux obtenus avec l'alumine, et d'autre part une laque brune qui contient de l'iridium et fond à 89°C.



- (1) catalyseur fraîchement préparé

- (2) 600°C N₂

- (3) 800°C N₂

- (4) 600°C vide ampoule scellée

- (5) 500°C air

- (6) 600°C H₂ puis 800°C N₂

FIGURE 19 - Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur des échantillons de catalyseur ayant subi différents traitements thermiques.

Il est difficile de compléter ces expériences par des analyses quantitatives, comme cela a été fait pour des catalyseurs au platine déposé sur l'alumine, car le dosage de l'iridium dans ces conditions est très imprécis. Cependant, la pesée des résidus d'extraction montre que la quantité d'iridium solubilisé correspond environ à 5% de la quantité totale d'iridium déposé.

De plus, l'analyse physico-chimique du produit extrait par l'acétylacétone, montre qu'il s'agit d'un mélange des triacétylacétonates d'aluminium et d'iridium. Des travaux, menés parallèlement dans le laboratoire, ont montré que l'acétylacétonate d'iridium ne pouvait se former qu'à partir d'iridium à la valence +3. Cette extraction démontre donc qu'une partie de l'iridium déposé est engagé dans un composé superficiel sous forme d'ions Ir^{+++} .

4.3.2 Diffraction des rayons X

L'état de division du métal s'oppose à l'obtention d'un diagramme de diffraction présentant des raies fines (figure 19 - 1). Cependant, les diagrammes obtenus mettent en évidence la présence de traces d'oxyde tétravalent IrO_2 . Par contre, aucune raie correspondant au chlorure d'aluminium et au chlorure d'iridium (IrCl_3) n'a pu être observée.

Le chauffage de l'échantillon à 600°C en atmosphère inerte (Ar ou N_2) provoque la recristallisation du métal et fait apparaître plus nettement les raies de diffraction de l'oxyde d'iridium. Si le traitement est poursuivi jusqu'à 800°C, le diagramme enregistré ne présente plus que les raies de l'iridium métallique (figure 19 - 2 et 3). L'analyse chromatographique des gaz émis pendant le chauffage du catalyseur révèle, en plus du départ de l'eau adsorbée par l'alumine, un important dégagement d'oxygène entre 600 et 750°C. Le catalyseur chauffé jusqu'à 600°C sous vide, dans une ampoule scellée, présente un diagramme de diffraction analogue à celui observé après chauffage sous argon (figure 19 - 4).

La quasi-totalité de l'iridium d'un catalyseur traité à 500°C dans l'air pendant une demi-heure est transformée en oxyde d'iridium, les raies de diffraction correspondant au métal ont pratiquement disparu du diagramme.

Traitement subi par le catalyseur		Phases décelées par diffraction des R.X.	Observations	Spectre n°
t°	atmosphère			
fraîchement préparé		Ir traces IrO ₂	Raies très larges	1
600°C	Ar, N ₂	Ir IrO ₂	Raies plus fines	2
800°C	Ar, N ₂	Ir	Raies fines Dégagement O ₂ à 700°C	3
600°C	Vide ampoule scellée	Ir IrO ₂		4
500°C	Air 1/2 heure	traces IrO ₂		5
600°C 800°C	H ₂ remplacé par Ar à 600°C	Ir	Dégagement O ₂ vers 700°C	6

tableau 6 : récapitulation des résultats obtenus par diffraction des rayons X.

La formation d'oxyde d'iridium tétravalent IrO₂, pendant certains traitements, peut s'expliquer par la remarque suivante :

Le catalyseur, conservé au contact de l'air, chimisorbe l'oxygène à la température ambiante. Le chauffage de l'échantillon ne provoque pas la désorption de l'oxygène, mais la transformation de la couche d'oxyde superficiel en oxyde d'iridium tétravalent IrO₂. L'oxyde formé se décompose à partir de 650°C. Ce phénomène a déjà été signalé par MILLS, WEILER et CORNELIUS (40) à propos des catalyseurs au platine déposé sur l'alumine : le métal s'oxyde en formant un oxyde divalent PtO, qui se transforme lentement en PtO₂.

Par contre, si l'échantillon est chauffé sous hydrogène à 600°C pendant 15 heures, les raies correspondant à IrO_2 n'apparaissent plus sur le diagramme de diffraction, car l'oxyde finement divisé est réduit à cette température. Cependant, en remplaçant à 600°C l'hydrogène par l'argon et en poursuivant le chauffage, on observe encore à 750°C un dégagement d'oxygène, provenant de la décomposition du complexe superficiel. Il est intéressant de noter que cette température correspond à la transformation de l'alumine en alumine γ (115). Ces résultats sont résumés dans le tableau 6.

4.4 Conclusion

Nous avons appliqué une méthode de détermination des surfaces métalliques par chimisorption d'hydrogène à des catalyseurs contenant de 5 à 40% de métal en poids. L'ensemble des résultats montre que les mesures ne sont pas perturbées par des phénomènes d'absorption, car l'état finement divisé de l'iridium crée un rapport surface-volume suffisamment grand pour qu'il y ait une prédominance des phénomènes superficiels.

La quantité de métal déposé ne nuit pas à l'obtention d'un grand état de dispersion. Il a été possible d'observer la coexistence de deux populations de particules d'iridium.

1° La première, fine, qui correspond à une dispersion extrême du métal, est difficilement observée au microscope électronique.

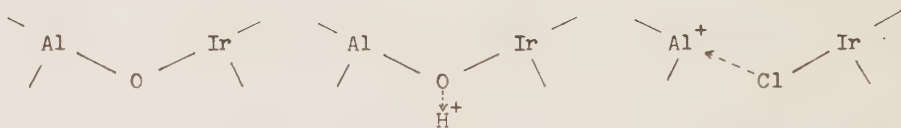
2° La seconde, plus rare et accidentelle, apparaît sous la forme de microcristaux d'iridium dont la taille peut atteindre quelques microns.

L'analyse chimique montre que l'alumine fixe 1 à 4% de chlore pendant la préparation du catalyseur.

L'iridium déposé, contrairement à l'iridium métallique, est partiellement solubilisé par l'acide fluorhydrique et l'acétylacétone. Avec ce dernier solvant, il se forme un acétylacétonate d'iridium qui révèle la présence d'iridium à la valence +3.

La diffraction des rayons X met en évidence la grande oxydabilité du catalyseur; l'oxygène est chimisorbé à la température ambiante et le chauffage de l'échantillon en atmosphère inerte ne provoque pas la désorption de l'oxygène mais la transformation de la couche d'oxyde superficiel en oxyde d'iridium tétravalent IrO_2 .

Ainsi que l'a exposé SEELIG (74) pour des catalyseurs au platine déposé sur l'alumine, il est possible d'envisager l'existence d'un complexe superficiel contenant du chlore ou de l'oxygène qui peut être représenté par les schémas suivants :



Les formes contenant de l'oxygène peuvent correspondre à l'existence d'un oxyde mixte superficiel de formule $\text{Al}_{2x}\text{Ir}_{2(1-x)}\text{O}_3$. Ce complexe agirait, d'une part comme promoteur textural en stabilisant l'état finement divisé de l'iridium et, d'autre part comme promoteur structural en modifiant partiellement la composition chimique de la phase active.

5 - ETUDE DE L'HYDROGENE ADSORBE

L'étude de l'adsorption de l'hydrogène permet non seulement de mesurer les surfaces métalliques des catalyseurs, mais aussi de définir la nature des centres actifs. Nous avons utilisé la thermodésorption et la spectroscopie infrarouge pour essayer de déterminer les différents modes d'adsorption de l'hydrogène sur un catalyseur à l'iridium déposé sur l'alumine. Dans l'exposé qui suit, nous appellerons "hydrogène adsorbé réversiblement à la température T" l'hydrogène éliminé par pompage sous vide ou par balayage sous courant de gaz inerte. L'hydrogène adsorbé irréversiblement correspondra au gaz non éliminé par un traitement de ce type.

L'adsorption de l'hydrogène sur les métaux de transition a fait l'objet de nombreuses études. La plupart de ces travaux portent sur le fer, le nickel, et le platine; peu traitent de l'adsorption de l'hydrogène par l'iridium.

LOW et TAYLOR ont montré que la vitesse d'adsorption sur des catalyseurs à l'iridium déposé sur l'alumine était définie par l'équation d'Elovich (39). Quelques autres auteurs ont étudié l'absorption de l'hydrogène par des électrodes d'iridium (83 - 84 - 85).

L'adsorption de l'hydrogène par le platine a été plus abondamment étudiée. MIGNOLET a montré que l'hydrogène s'adsorbe sous deux formes atomiques sur le platine (87 - 88). L'hydrogène fortement adsorbé serait localisé dans une position interstitielle entre les atomes de platine de la surface. L'entité, plus faiblement adsorbée, serait située juste au-dessus des atomes de platine superficiels et la liaison serait essentiellement covalente. Ces hypothèses sont aussi proposées par BOND (88 - 89 - 90) et par TAKAISHI (91).

TOYA et HORIUTI (92 - 93), définissent deux types de chimisorption de l'hydrogène sous forme atomique sur le platine. Ils attribuent l'entité faiblement adsorbée à une liaison covalente ayant un caractère ionique partiel de type hydruure ($\text{Pt}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$). Cette adsorption, appelée adsorption de type $\underline{r}$ par analogie avec le nickel, augmente la résistance électrique et le travail d'extraction des électrons. L'entité fortement adsorbée correspond à un début de dissolution de l'hydrogène dans le métal. L'atome d'hydrogène est alors dissocié en un proton et

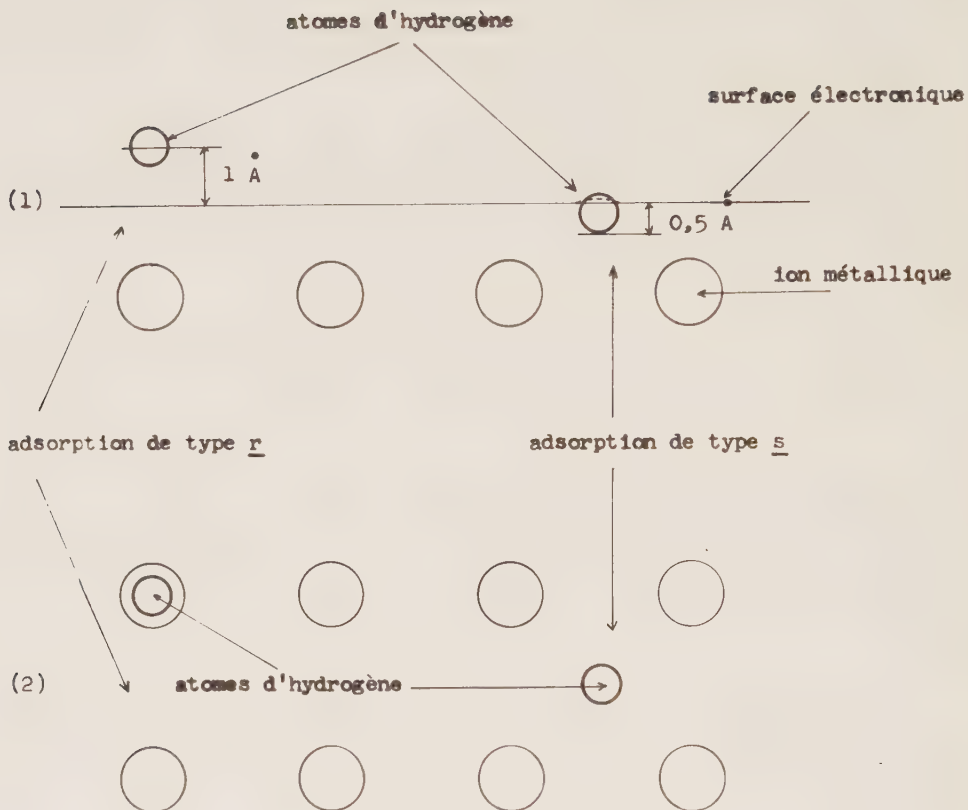


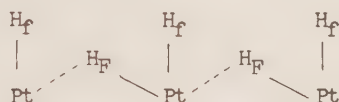
FIGURE 20 - Adsorption de types r et s, d'après HORIUTI et TOYA (93).

- (1) vue en coupe.
- (2) vue de dessus.

un électron qui passe dans la bande de conduction. Cette adsorption, appelée adsorption de type s, diminue la résistance électrique et le travail d'extraction (figure 20).

KUBOKAWA (94) a mis en évidence deux types de centres d'adsorption pour le platine déposé sur l'alumine, en mesurant la vitesse de désorption à différentes températures. Les sites de faible et de forte énergie correspondent respectivement à une énergie d'activation de désorption de 10 et de 23 kcal mole⁻¹.

EISCHENS et PLISKIN ont étudié l'hydrogène adsorbé par le platine déposé sur l'alumine par spectroscopie infrarouge (55). Ils ont observé deux bandes d'absorption à 2110 et 2060 cm⁻¹, respectivement attribuées à l'hydrogène faiblement et fortement adsorbé sous forme atomique. Ils expliquent l'existence de ces deux adsorptions par une hypothèse analogue à celle proposée par MIGNOLET et BOND :



H_F = hydrogène faiblement adsorbé

H_F = hydrogène fortement adsorbé.

Ces expériences ont été reprises par ELEY, MORAN et ROCHESTER. Ils ont observé les mêmes spectres infrarouges, mais ont proposé une autre hypothèse sur la nature des sites. En effet, l'étude de l'influence de la vapeur d'eau et de l'oxygène préadsorbés les a amenés à conclure que l'hydrogène était adsorbé sur l'oxyde de platine. Les sites d'adsorption forte résulteraient alors d'une interaction entre l'atome d'hydrogène chimisorbé sur l'oxyde et un groupement hydroxyle de la surface de l'alumine (56).

Ces résultats recourent ceux de TAYLOR (78), qui a montré que les propriétés d'un métal déposé varient notablement avec la nature du support.

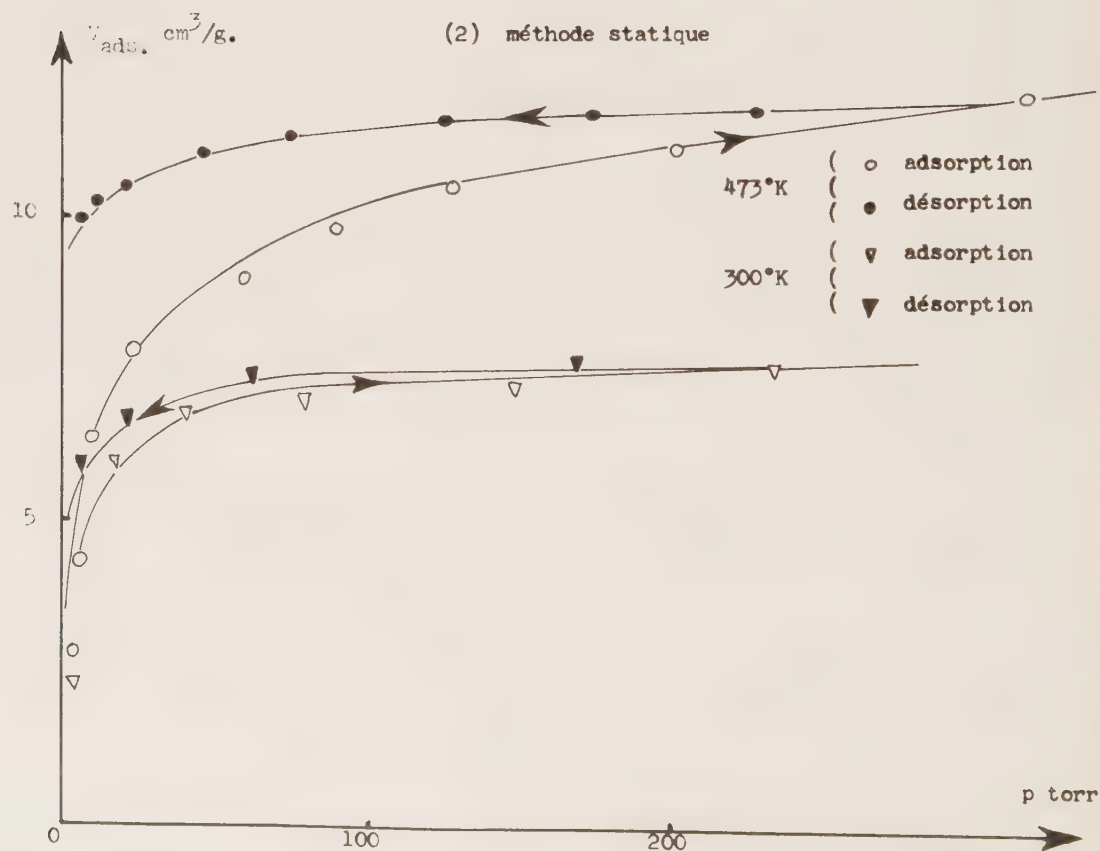
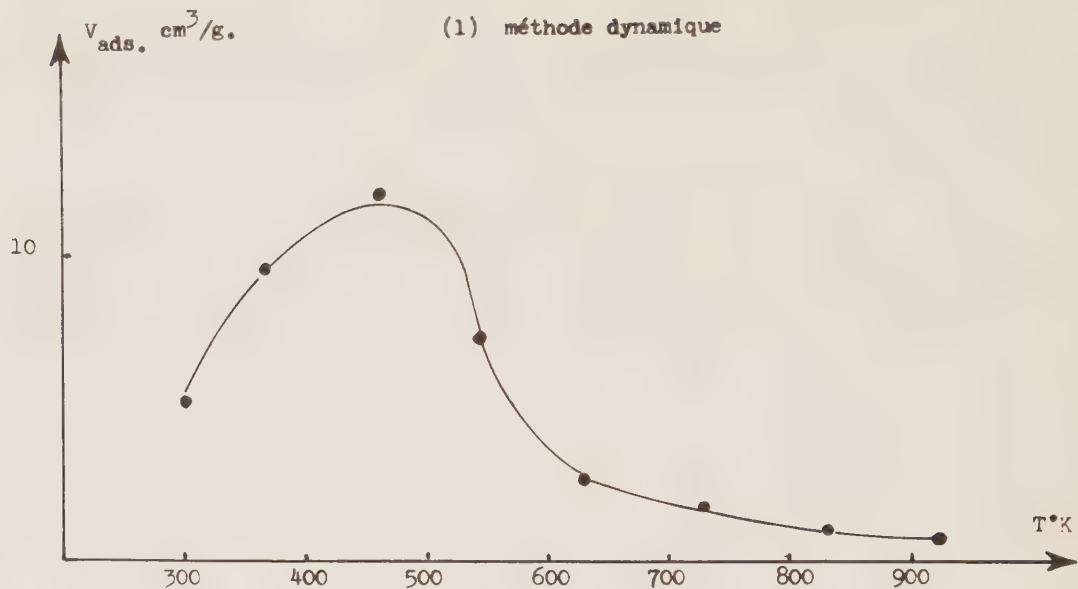


FIGURE 21 - Isothermes et isobares d'adsorption de l'hydrogène.

5.1 Adsorption

L'adsorption de l'hydrogène a été étudiée par une méthode statique classique et par une méthode dynamique consistant en des injections consécutives d'un volume connu d'hydrogène (41) (figure 21). Tant qu'il y a adsorption, l'hydrogène n'est pas détecté par le catharomètre à la sortie du réacteur; dès que le catalyseur est saturé, on observe un signal correspondant au volume d'hydrogène injecté. Par différence, il est possible de calculer la quantité de gaz chimisorbé (figure 22).

L'isobare d'adsorption obtenue par cette méthode est en bon accord avec les données fournies par les isothermes d'adsorption tracées à 20 et 200°C par la méthode statique. Ces résultats font apparaître un phénomène d'hystérésis lors de la désorption de l'hydrogène et l'irréversibilité est plus importante à 200° qu'à 20°C (figure 21).

Nous avons tracé la transformée linéaire de LANGMUIR de l'isotherme d'adsorption; le graphique obtenu se compose approximativement de deux droites, ce qui peut laisser présager l'existence de plusieurs types de sites d'adsorption (figure 23).

La théorie de la chromatographie gaz-solide, appliquée aux diagrammes d'adsorption obtenus par la méthode dynamique, permet l'étude de l'adsorption réversible de l'hydrogène (41 - 95 - 96 - 97).

En effet, après saturation de la surface du catalyseur, ces diagrammes correspondent à une chromatographie gaz-solide par élution de l'hydrogène sur une colonne de catalyseur. Nous avons montré en 2.2 que l'intensité du signal y , délivré par le catharomètre, était proportionnelle à la vitesse de désorption.

FIGUERAS-ROCA et de MOURGUES (96 - 97) ont établi que le logarithme de y , tracé en fonction du temps, est une droite si la désorption est du premier ordre.

En effet, la vitesse de désorption peut s'écrire :

$$(1) \quad v_d = - V_m \frac{d\sigma}{dt} = V_m k_d \sigma$$

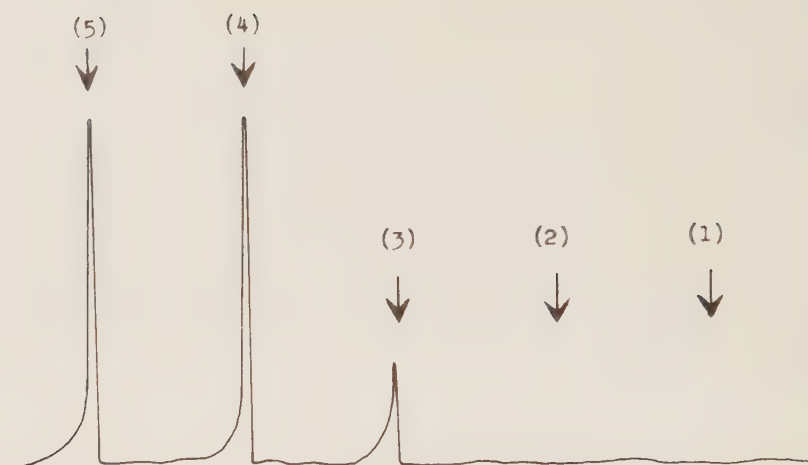


FIGURE 22 - Diagramme d'adsorption obtenu par la méthode dynamique.

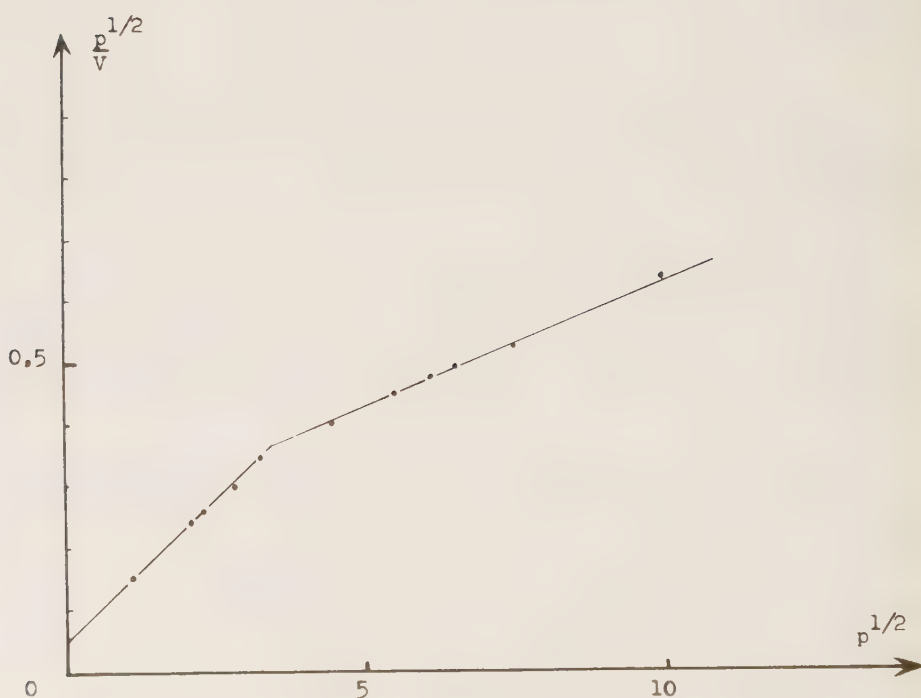


FIGURE 23 - Transformée linéaire de LANGMUIR de l'isotherme d'adsorption de l'hydrogène.

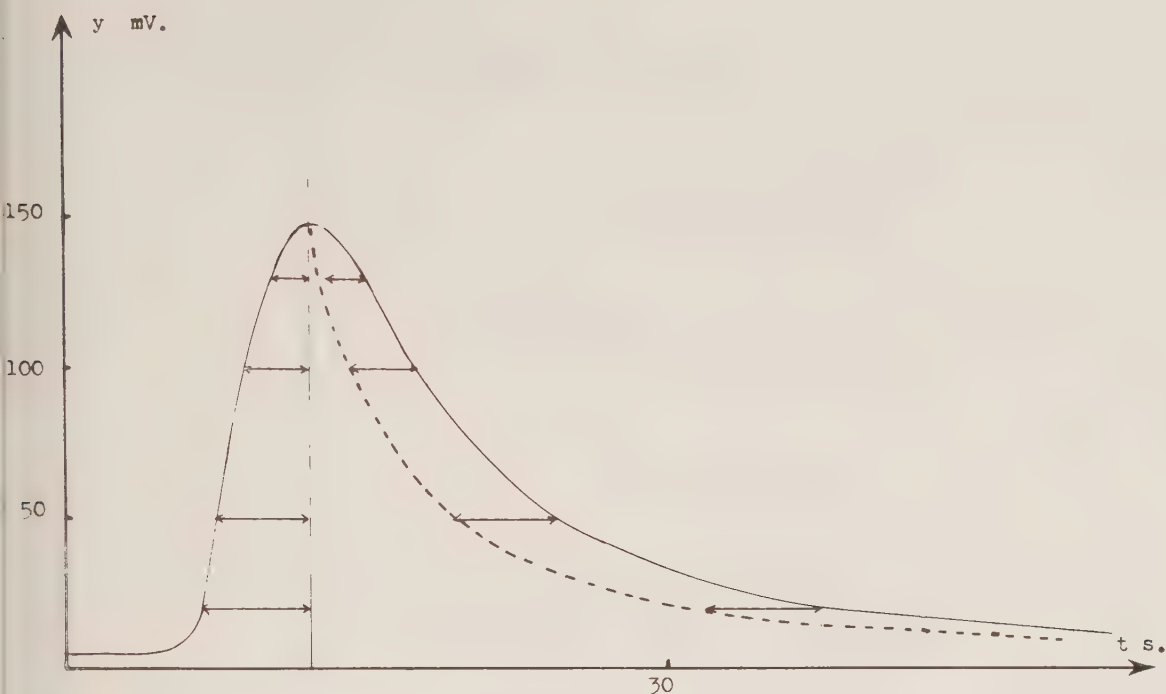


FIGURE 24 - Chromatogramme de l'hydrogène. Correction graphique de la bande diffuse.

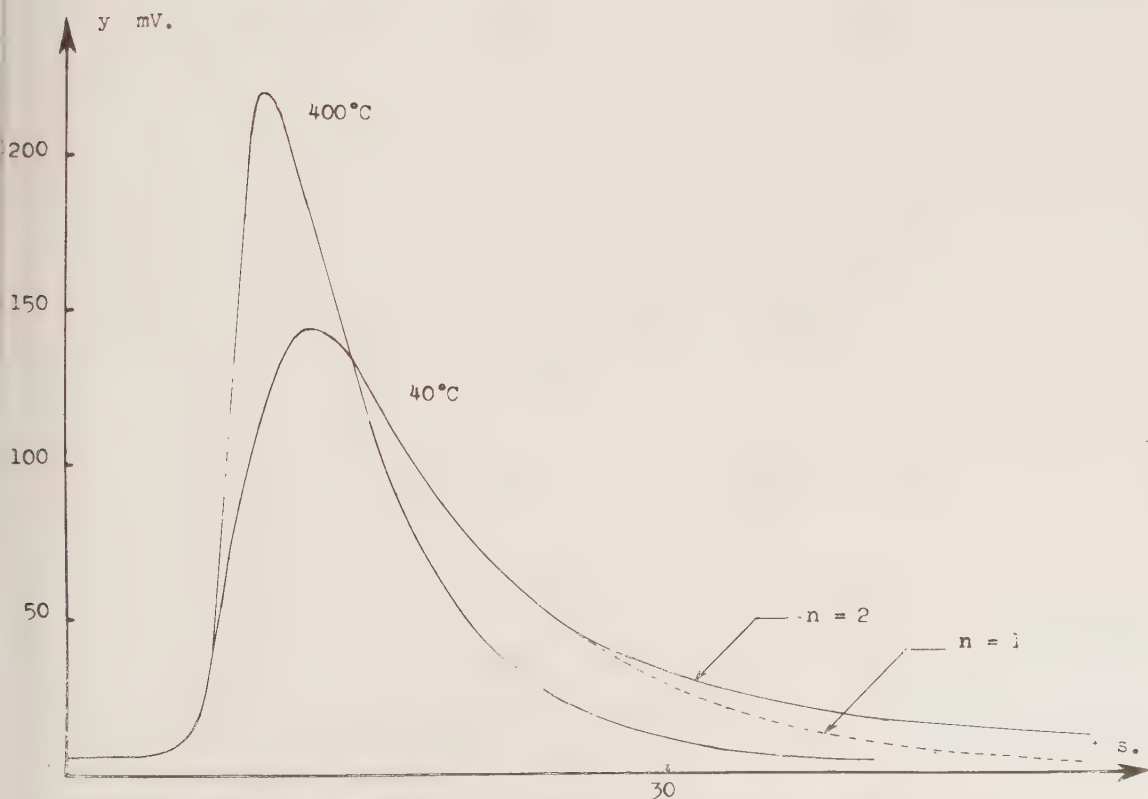


FIGURE 25 - Chromatogramme de l'hydrogène sur un catalyseur à 36% d'iridium.

Si la vitesse de réadsorption est négligeable par rapport à la vitesse de désorption, la vitesse totale est égale à la vitesse de désorption :

$$(2) \quad - \frac{d\sigma}{dt} = k_d \sigma = Dy$$

y = intensité du signal délivré par le détecteur

D = constante de réponse du détecteur.

L'intégration de cette formule conduit à :

$$(3) \quad \sigma = A e^{-k_d t}$$

donc

$$(4) \quad - \frac{d\sigma}{dt} = Dy = k_d A e^{-k_d t}$$

Cette expression peut s'écrire sous une forme logarithmique :

$$(5) \quad \log y = - \frac{k_d}{2,3} t + \log \frac{k_d A}{D}$$

Nous avons effectué le même calcul pour une désorption du second ordre.
La vitesse s'écrit :

$$(6) \quad \frac{d\sigma}{dt} = -k_d \sigma^2$$

L'intégration conduit à :

$$(7) \quad k_d t = \frac{1}{\sigma} - \frac{1}{\sigma_0}$$

Comme précédemment, $v_d = Dy$, donc :

$$(8) \quad = \left(\frac{v_d}{k_d} \right)^{1/2} = \left(\frac{Dy}{k_d} \right)^{1/2}$$

et la relation (7) s'écrit :

$$(9) \quad k_d t = \frac{1}{\left(\frac{Dy}{k_d} \right)^{1/2}} - \frac{1}{\sigma_0}$$

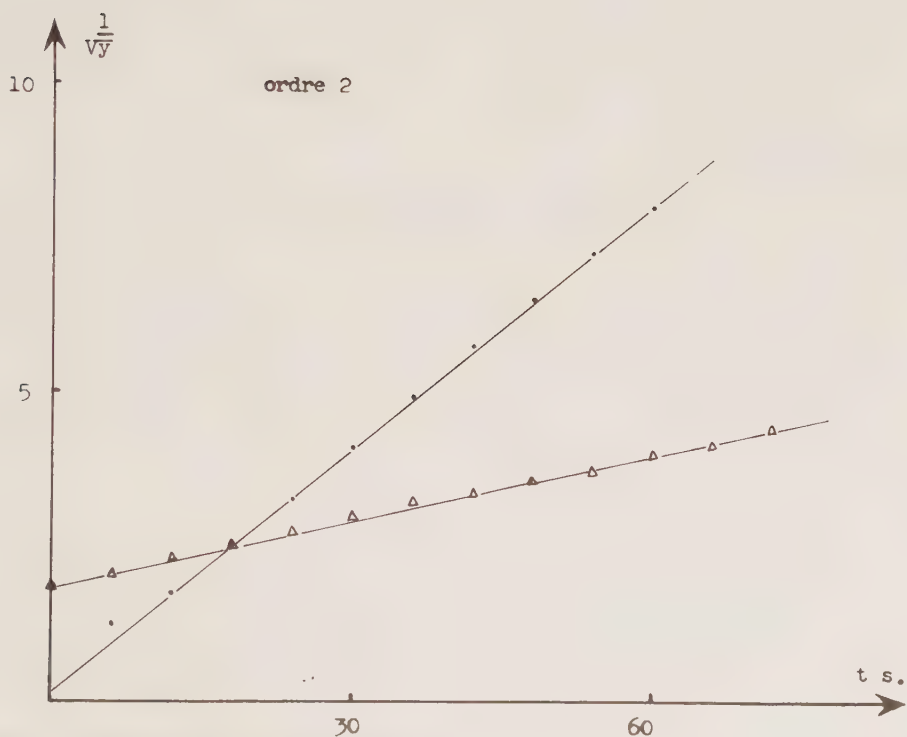
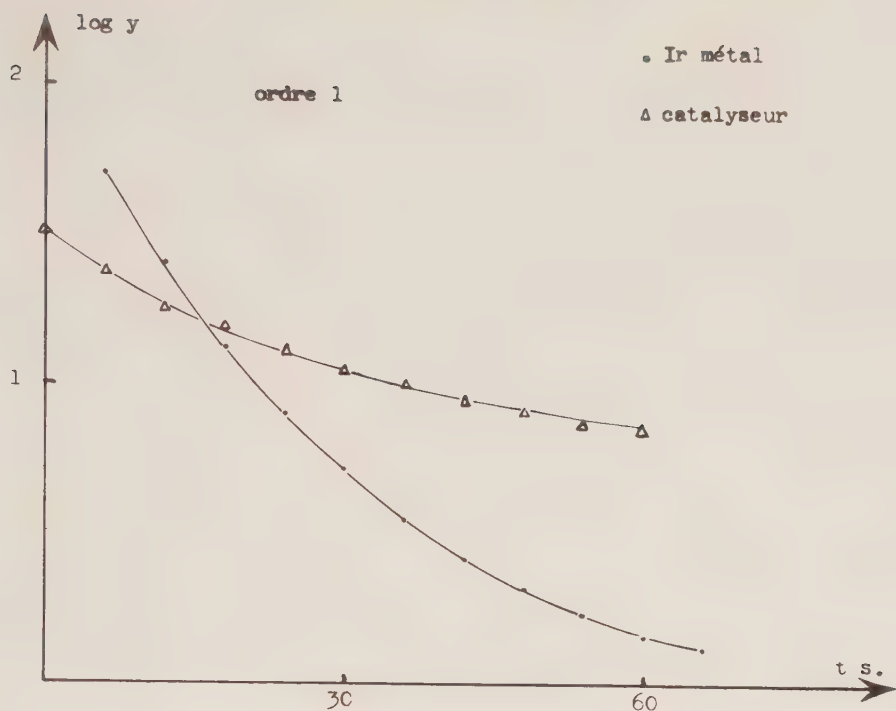


FIGURE 26 - Détermination de l'ordre de la réaction de désorption de l'hydrogène adsorbé réversiblement.

En écrivant l'équation (9) aux instants t_0 et t_1 , puis en soustrayant membre à membre, on obtient :

$$(10) \quad k_d(t_1 - t_0) = \left(\frac{k_d}{Dy_1}\right)^{1/2} - \left(\frac{k_d}{Dy_2}\right)^{1/2}$$

En prenant $t_0 = 0$ $t_1 - t_0 = t$, la relation (10) devient :

$$\frac{y^{-1/2} - y_0^{-1/2}}{t} = (Dk_d)^{1/2}$$

d'où

$$(11) \quad \boxed{y^{-1/2} = (Dk_d)^{1/2}t + y_0^{-1/2}}$$

Cette dernière relation montre que si les hypothèses précédentes sont exactes, la courbe $1/\sqrt{y}$, tracée en fonction du temps, est une droite dont la pente permet le calcul de la constante de vitesse de désorption.

Pour mesurer y sur le chromatogramme, il est nécessaire de le corriger des effets de diffusion. BECHTOLD (98) a proposé une méthode graphique de correction approximative des phénomènes de diffusion dans le cas des bandes d'élution (figure 24). Pour cette correction, il trace, à partir du maximum du pic, une perpendiculaire à la ligne de base et, pour chaque y , la distance entre la verticale précédente et la branche frontale est soustraite de la branche diffuse.

Les expériences ont été effectuées sur des échantillons de catalyseur et d'iridium métallique. La figure 25 représente un chromatogramme obtenu pour un catalyseur à l'iridium déposé sur l'alumine. Les graphiques de la figure 26 montrent que la désorption suit une loi du second ordre, prouvant ainsi qu'à la température ambiante, l'hydrogène est adsorbé réversiblement sous forme atomique sur l'iridium pur et l'iridium déposé sur l'alumine. Les sites d'adsorption correspondant à cette adsorption réversible seront appelés sites de type S_1 .

5.2 Thermodésorption

Cette technique permet l'étude de l'hydrogène adsorbé irréversiblement sur le catalyseur. Dans une première série d'expériences, nous avons déterminé

les valeurs du débit d'argon permettant de travailler dans des conditions telles que la vitesse de réadsorption soit négligeable.

Si cette vitesse n'est pas négligeable, la température T_M du maximum du pic varie avec le débit du gaz vecteur (60). L'étude des variations de T_M , pour une vitesse de chauffage constante, permet de déduire une valeur convenable du débit (figure 27). Compte tenu de ces résultats, l'élution des gaz désorbés a été assurée par un courant d'argon de $60 \text{ cm}^3/\text{mn}$.

Pour les expériences de thermodésorption, la procédure expérimentale est la suivante :

1° Nettoyage de la surface du catalyseur par un chauffage à 500°C sous hydrogène, suivi d'une désorption sous argon à la même température. Refroidissement de l'échantillon sous argon.

2° Adsorption pulsée d'hydrogène. Elimination des entités adsorbées réversiblement.

3° Désorption sous argon pour différentes vitesses de chauffage. Analyse chromatographique simultanée des produits désorbés.

Les vitesses de chauffage ont varié entre 4 et 35°C mn^{-1} .

La désorption de l'hydrogène a été étudiée pour des catalyseurs préparés par imprégnation et par cogélification. Nous n'avons observé aucune différence entre les spectres de désorption obtenus à partir de ces deux types de catalyseurs.

5.2.1 Spectres de désorption de l'hydrogène

Le nettoyage de la surface du catalyseur par l'hydrogène s'est avéré indispensable pour éliminer l'oxygène que le catalyseur adsorbe lorsqu'il est conservé au contact de l'air.

En effet, si le catalyseur n'est nettoyé, dans le réacteur, que par un chauffage à 500°C dans l'argon, et qu'il subit alors un premier cycle d'adsorption-désorption, le spectre enregistré correspond à la courbe (1) de la figure 28. L'analyse chromatographique des produits désorbés pour le pic

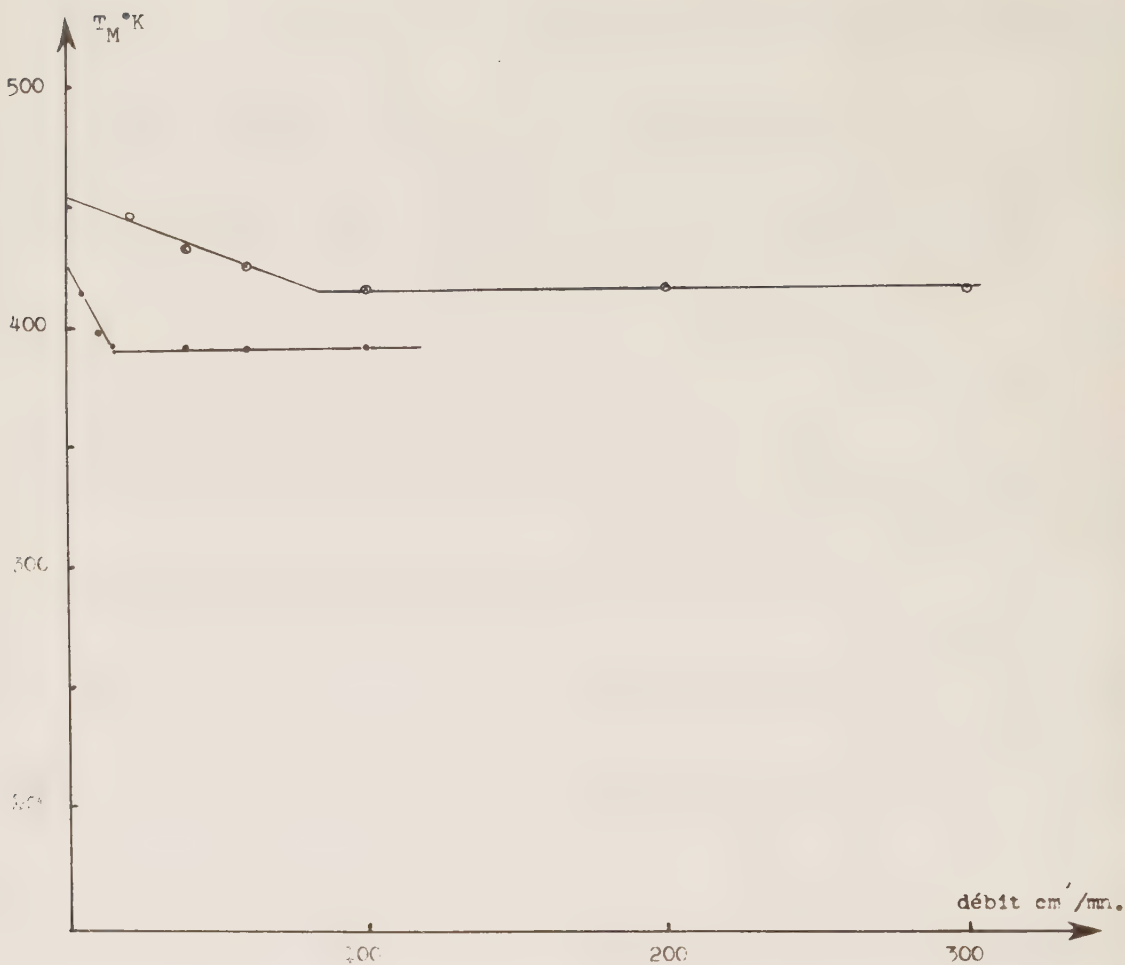


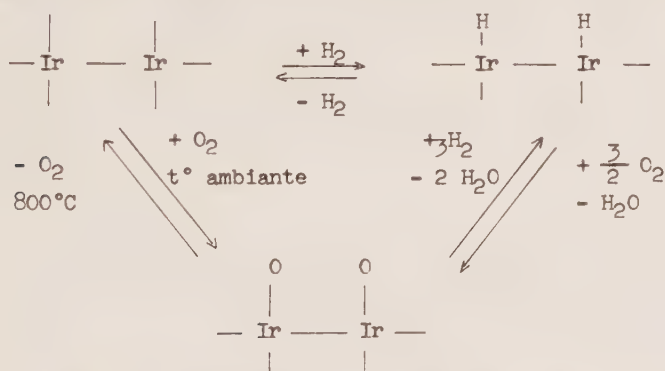
FIGURE 27 - Variation de la température correspondant au maximum de vitesse de désorption avec le débit de gaz vecteur.

intermédiaire, révèle la présence d'eau et de traces d'hydrogène.

Au cours d'un deuxième cycle d'adsorption-désorption sur le même échantillon, le pic intermédiaire est moins important (courbe 2 - figure 28). Il diminue encore pour le cycle suivant, puis se stabilise, mais ne disparaît jamais totalement (courbe 3 - figure 28). Simultanément, l'intensité du pic de désorption correspondant à l'hydrogène adsorbé sur les sites de plus faible énergie augmente car l'hydrogène n'est plus consommé pour la réduction de l'oxyde superficiel. Si le catalyseur est prétraité dans l'hydrogène, on observe directement le spectre (3) de la figure 28.

L'adsorption de l'hydrogène provoque donc la réduction de l'iridium oxydé superficiellement. L'eau produite est adsorbée par l'alumine; sa désorption entre 150 et 400°C correspond au pic intermédiaire observé sur les spectres.

Ce cycle d'adsorption et d'oxydo-réduction est résumé par le schéma suivant :



Le spectre de désorption de l'hydrogène déduit de l'analyse chromatographique se compose de deux pics. Le premier apparaît entre 100 et 200°C et le second entre 500 et 650°C (figure 28). Ils sont symétriques par rapport à leurs sommets, montrant ainsi que la désorption s'effectue suivant une réaction du deuxième ordre. L'hydrogène est donc adsorbé sous forme atomique sur les deux types de sites. Si la température d'adsorption est supérieure à 200°C, seul le second pic de désorption est enregistré.

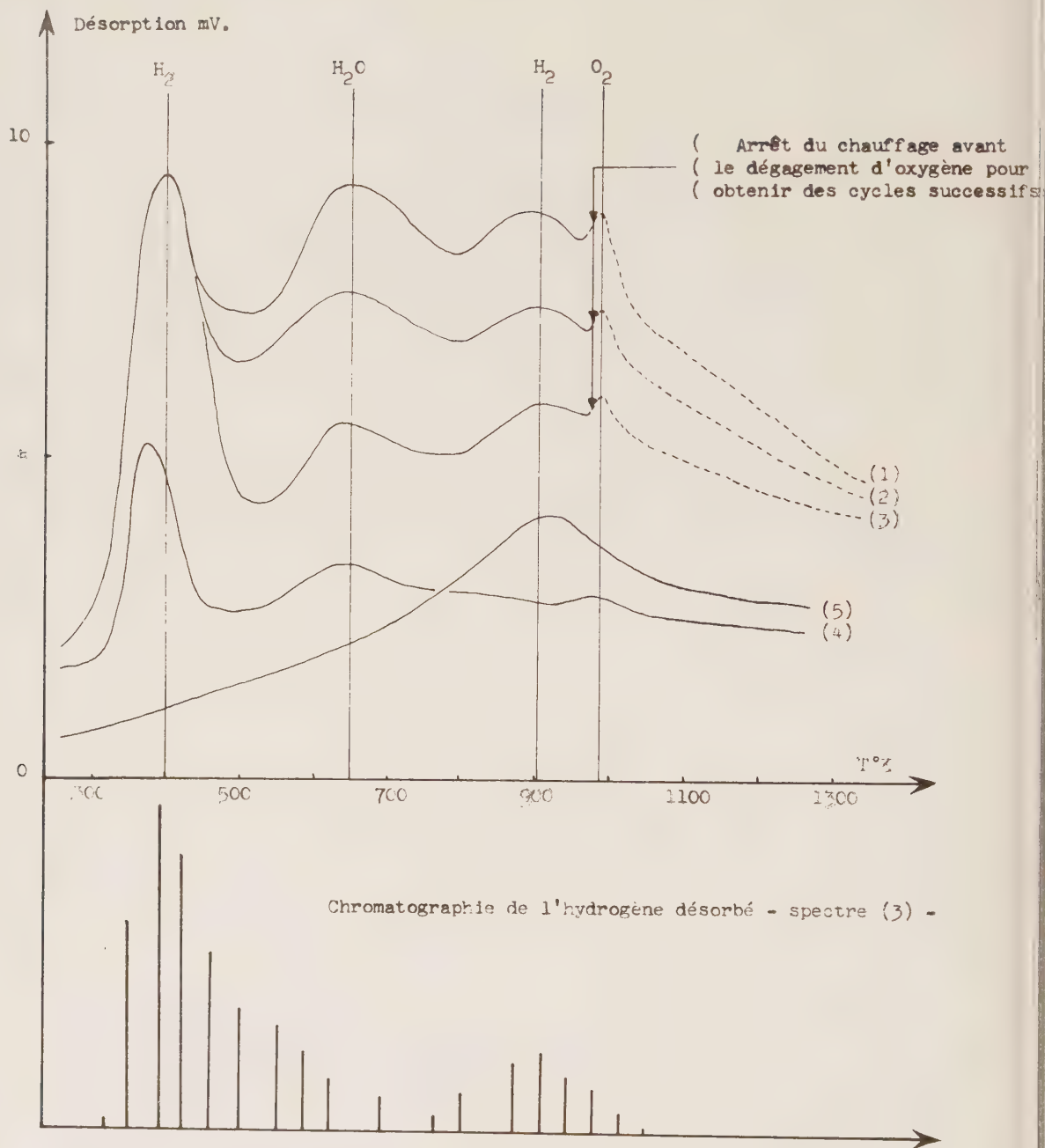


FIGURE 28 - Spectres de désorption de l'hydrogène:

- (1) catalyseur à 36% d'iridium, premier cycle d'adsorption-désorption.
- (2) id°, deuxième cycle d'adsorption-désorption.
- (3) id°, troisième cycle d'adsorption-désorption.
- (4) pastilles utilisées en spectroscopie infrarouge.
- (5) iridium métallique.

Aucune adsorption ni désorption d'hydrogène ne sont observées sur l'alumine γ . Pour l'iridium métallique non déposé, le premier pic disparaît; par contre, le spectre de désorption enregistré pour les échantillons utilisés en spectroscopie infrarouge ne comporte qu'un seul pic entre 100 et 200°C.

Ces résultats mettent en évidence deux types de sites d'adsorption irréversible; les premiers correspondent à un atome d'hydrogène faiblement lié : nous les appellerons sites S_2 ; les seconds à un atome plus fortement lié : nous les appellerons sites S_3 .

5.2.2 Energie d'activation de désorption et facteur préexponentiel

Les énergies d'activation et le facteur préexponentiel de la constante de vitesse de désorption ont été calculés pour les sites de type S_2 et S_3 , à partir des formules démontrées dans le deuxième chapitre (figure 29).

$$\begin{cases} \text{Ed}(S_2) &= 10,5 \pm 0,5 \text{ kcal mole}^{-1} \\ \text{Ed}(S_3) &= 25 \pm 3 \text{ kcal mole}^{-1} \\ A_2 &= 10^4 \text{ s}^{-1} \end{cases}$$

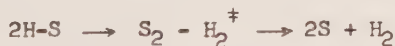
Dans le cas d'une cinétique de désorption du second ordre, la vitesse s'écrit :

$$v_d = \gamma_0 A_2 \sigma^2 e^{-\text{Ed}/RT}$$

pour l'iridium $\gamma_0 \simeq 10^{15} \text{ sites cm}^{-2}$ (14 - 49 - 11)

donc $\gamma_0 A_2 = 10^{19} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

La valeur calculée à partir de la théorie du complexe activé (5 - 50) est de $6 \cdot 10^{27} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ à 300°K en supposant le complexe et les atomes adsorbés tous deux immobiles. Cette valeur s'écarte du résultat expérimental; cependant, d'après TRAPNELL (50), dans le cas de la désorption de l'hydrogène :



avec

$$v_d = \gamma_0 \frac{kT}{h} \frac{f^\ddagger}{f_H^2} \sigma^2 e^{-\text{Ed}/RT}$$

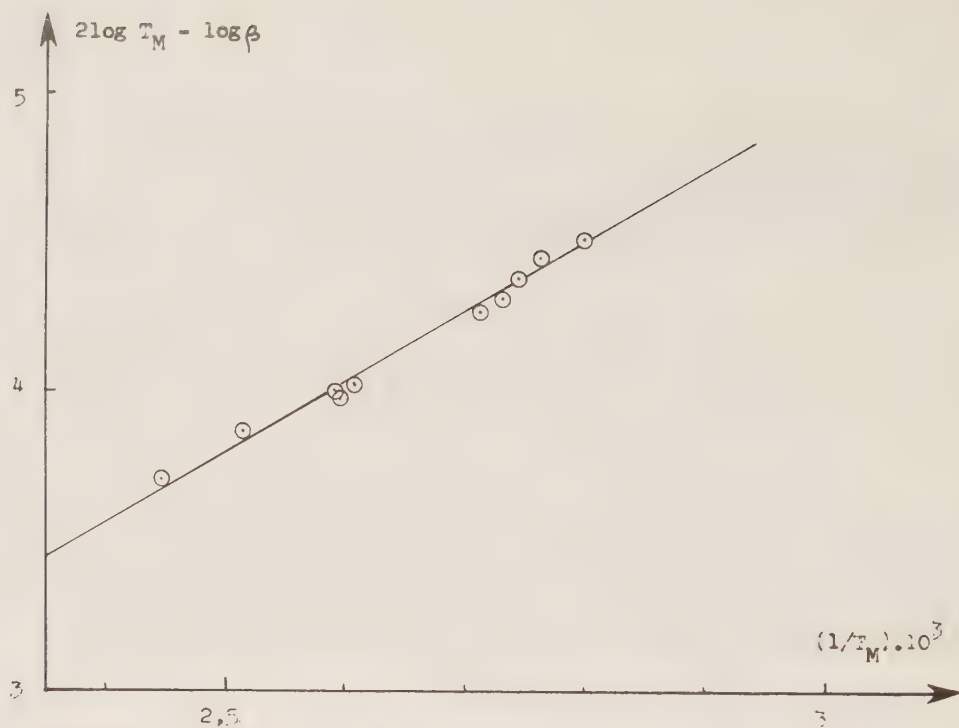


FIGURE 29 - Détermination de l'énergie d'activation de désorption pour les sites S_2

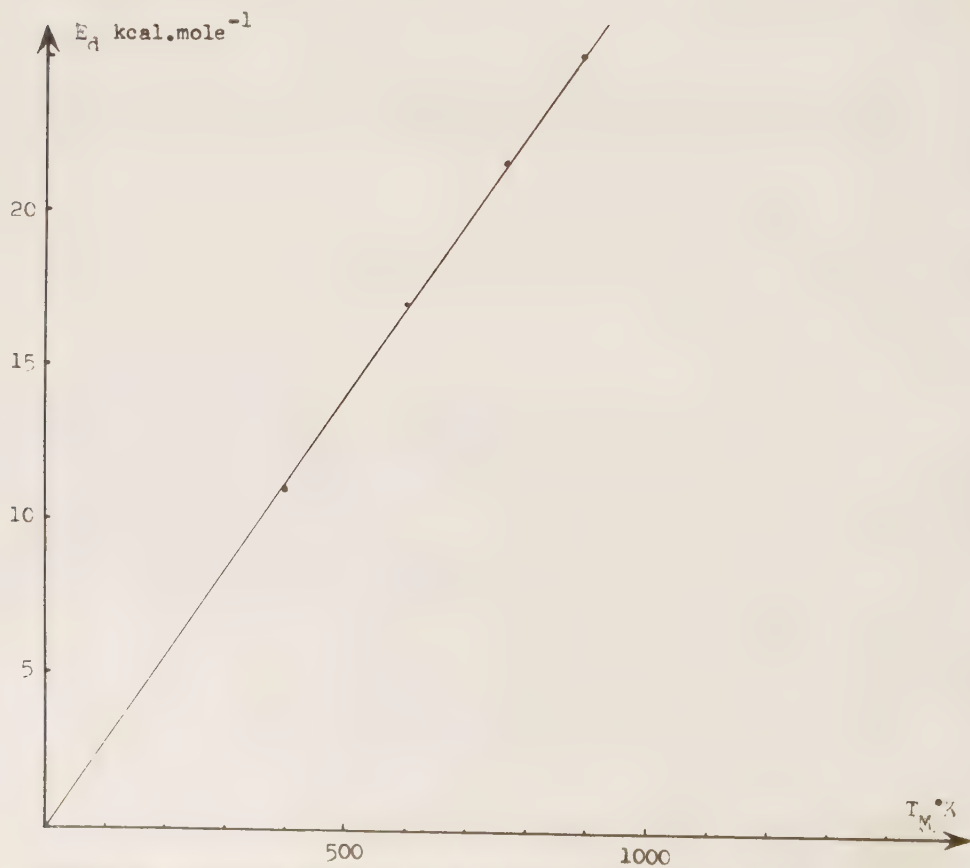


FIGURE 30 - Relation entre T_M et l'énergie d'activation de désorption.

Les atomes et le complexe activé sont tous deux mobiles, mais le complexe est moins mobile que la phase adsorbée, puisque sa formation entraîne la perte de deux degrés de liberté, de sorte que $f^{\ddagger}/f_{H_2}$, rapport des fonctions de partition du complexe et de la phase adsorbée, est très inférieur à l'unité. Ces écarts entre les valeurs expérimentales et la théorie du complexe activé ont été observés par plusieurs chercheurs (51 - 52). Ce phénomène est expliqué par l'existence d'une relation entre l'énergie d'activation de désorption et le facteur préexponentiel. Cette relation est appelée loi de compensation et elle pourrait provenir de l'hétérogénéité de la surface (53 - 54).

Ainsi que nous l'avons exposé en 2.1.2, il existe, dans un large domaine de température, une relation de proportionnalité entre l'énergie d'activation de désorption et la température du maximum de vitesse (figure 30).

Le spectre de désorption correspond donc à un spectre de l'énergie des sites d'adsorption de la surface. Le graphique représentant la variation de l'énergie d'activation de désorption avec le taux de recouvrement de la surface peut donc se déduire du spectre de désorption. Cette courbe montre que la saturation des sites de plus grande énergie est atteinte pour un taux de recouvrement de 0,15 dans le cas d'un catalyseur préparé par imprégnation (figure 31).

5.2.3 Nombre de sites d'adsorption

Le nombre de sites d'adsorption est proportionnel à l'aire comprise sous le spectre de désorption; il peut être calculé après étalonnage du détecteur. La constante de réponse du catharomètre a été évaluée en injectant un volume connu d'hydrogène, puis en mesurant l'aire du chromatogramme obtenu; elle est de $0,145 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mV}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Les quantités d'hydrogène désorbées sont de $4,9 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et de $7,3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pour des catalyseurs préparés respectivement par cogélification et imprégnation. Ces résultats sont en bon accord avec le volume d'hydrogène adsorbé irréversiblement déterminé par la méthode dynamique (tableau n° 7).

Le nombre de sites d'adsorption est identique pour les deux types de catalyseurs. Cela confirme que la nature des sites d'adsorption est indépendante

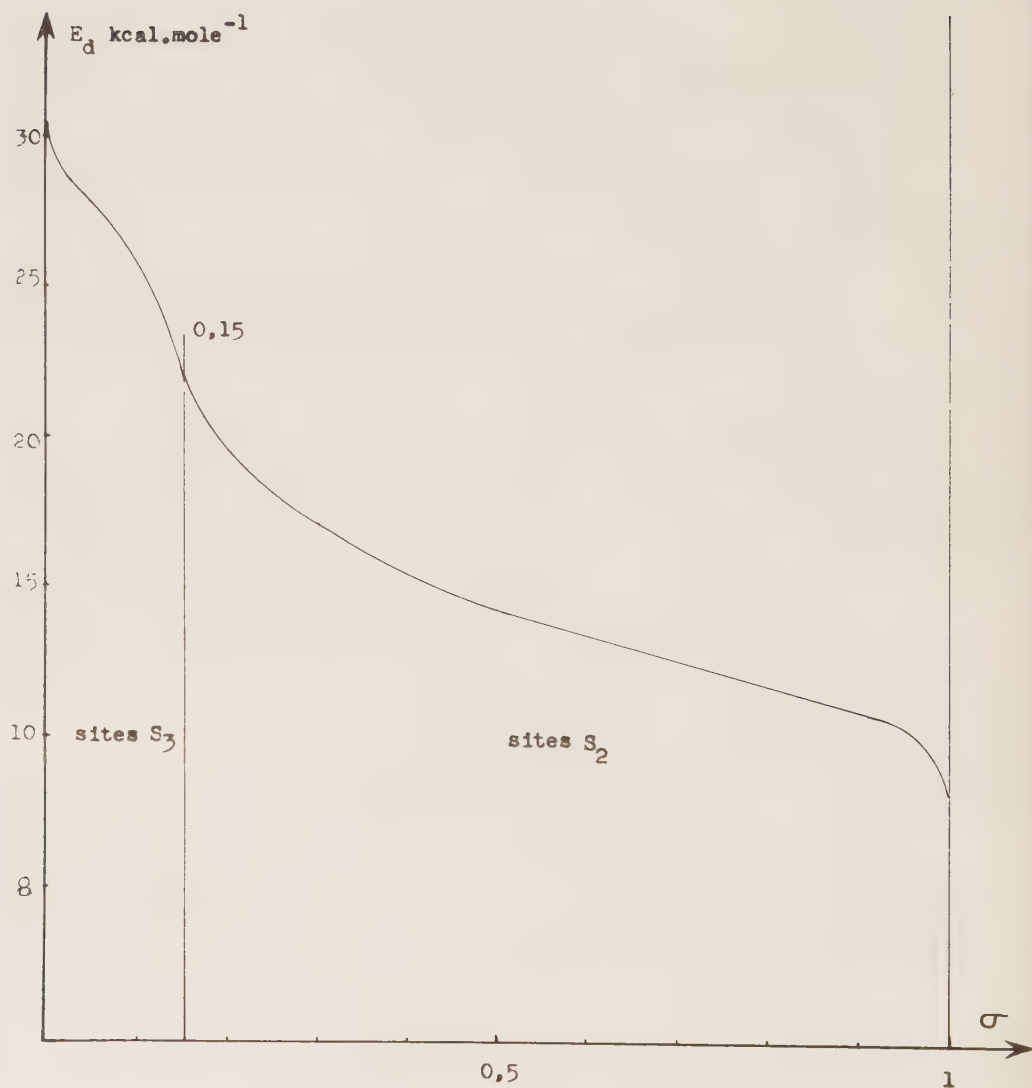


FIGURE 31 - Evolution de l'énergie d'activation de désorption de l'hydrogène avec le taux de recouvrement de la surface du catalyseur.

du mode de préparation, résultat que nous pouvions escompter puisque les spectres de désorption enregistrés pour des catalyseurs préparés par imprégnation et par cogélification ne présentaient pas de différences notables.

	Volume H ₂ adsorbé				Volume désorbé cm ³ g ⁻¹	Nombre de sites d'adsorption par cm ²		
	méthode dynamique cm ³ g ⁻¹		méthode statique cm ³ g ⁻¹					
	20°C	200°C	20°C	200°C		total	Sites S ₂	Sites S ₃
Catalyseurs préparés par cogélification	5,2	10,8	7,1	10,7	4,9	0,53 . 10 ¹⁵	0,45 . 10 ¹⁵	0,08 . 10 ¹⁵
Catalyseurs préparés par imprégnation	7,8	15,2	10	16,5	7,3	0,50 . 10 ¹⁵	0,42 . 10 ¹⁵	0,08 . 10 ¹⁵

tableau 7 : comparaison entre le volume d'hydrogène désorbé et le volume adsorbé déterminé par les méthodes statique et dynamique.

5.2.4 Nature des sites d'adsorption

Afin de déterminer la nature des sites S₂ et S₃, nous avons étudié l'évolution du spectre de désorption en fonction de différents paramètres :

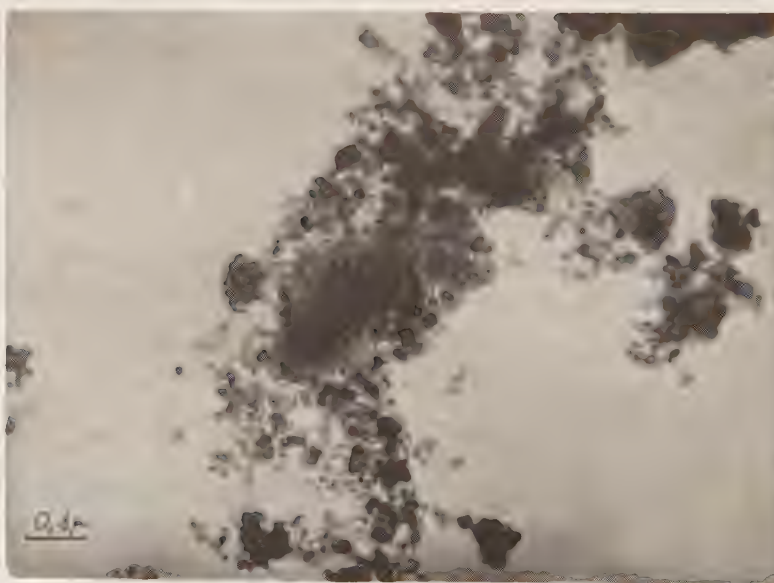
- . traitements thermiques subis par le catalyseur;
- . influence de l'oxygène préadsorbé;
- . chloration de l'alumine.

1° Influence des traitements thermiques subis par le catalyseur

La surface métallique des catalyseurs diminue lorsque l'échantillon subit des cycles de thermodésorption successifs; ainsi après trois désorptions jusqu'à 650°C, elle passe de 79 m² g⁻¹ à 4,2 m² g⁻¹ et la dimension moyenne des cristallites de 15 à 200 Å. Le chauffage du catalyseur provoque la recristallisation du métal et la vitesse de recristallisation est d'autant plus lente que l'atmosphère est plus réductrice (figure 32).



(1) - Chauffage sous argon (X.75 000).



(2) - Chauffage sous hydrogène (X.75 000).

FIGURE 32 - Microscopie électronique:

- (1) - catalyseur ayant subi trois cycles d'adsorption-désorption.
- (2) - catalyseur chauffé pendant un temps équivalent sous hydrogène.

Lorsque le catalyseur est traité jusqu'à 800°C sous argon, un dégagement d'oxygène se produit vers 750°C et le spectre de désorption enregistré, après refroidissement de l'échantillon, est identique à celui observé pour l'iridium métallique. Il ne comporte plus qu'un seul pic de désorption entre 500 et 600°C. Un traitement sous hydrogène dans les mêmes conditions conduit à des résultats semblables (figure 33).

Par contre, si le catalyseur est traité sous argon jusqu'à 600°C (arrêt du chauffage et refroidissement avant le dégagement d'oxygène), le spectre de désorption comporte toujours deux pics de désorption. Cependant, l'intensité du pic S_2 diminue. Des traitements de durée variable (1, 12 et 24 heures) sous hydrogène à la même température ne modifient pas l'aspect qualitatif des spectres de désorption, mais la recristallisation de l'iridium, résultant de ces traitements thermiques, provoque une diminution de l'intensité du pic correspondant aux sites de type S_2 .

2° Influence de l'oxygène adsorbé sur l'iridium

Le catalyseur conservé dans l'air chimisorbe de l'oxygène. Cet oxyde superficiel chauffé dans l'argon ou sous vide se transforme en oxyde tétravalent IrO_2 , qui se décompose en iridium et oxygène vers 700°C. La thermodésorption ne permet pas d'observer la désorption de l'oxygène mais la décomposition de l'oxyde (figure 34).

Nous avons déjà signalé que l'hydrogène réagissait avec l'oxygène adsorbé pour former de l'eau, qui est adsorbée par l'alumine. Une partie de l'hydrogène étant consommée par la réduction, la surface n'est plus saturée et l'hydrogène est adsorbé préférentiellement sur les sites de plus forte énergie. L'intensité du pic de désorption, correspondant aux sites de plus faible énergie, est donc moins grande que sur les spectres enregistrés pour des catalyseurs préréduits.

Si le catalyseur est traité à 500°C dans l'air pendant 30 minutes, la quasi-totalité de l'iridium est transformé en IrO_2 (p. 55) et aucune adsorption d'hydrogène n'est observée par la méthode pulsée. Le spectre de désorption ne comporte qu'un seul pic à 800°C, l'analyse chromatographique révèle qu'il s'agit uniquement d'oxygène.

Par contre, un échantillon traité de la même manière mais préréduit "in situ" par l'hydrogène à 500°C, présente un spectre de désorption

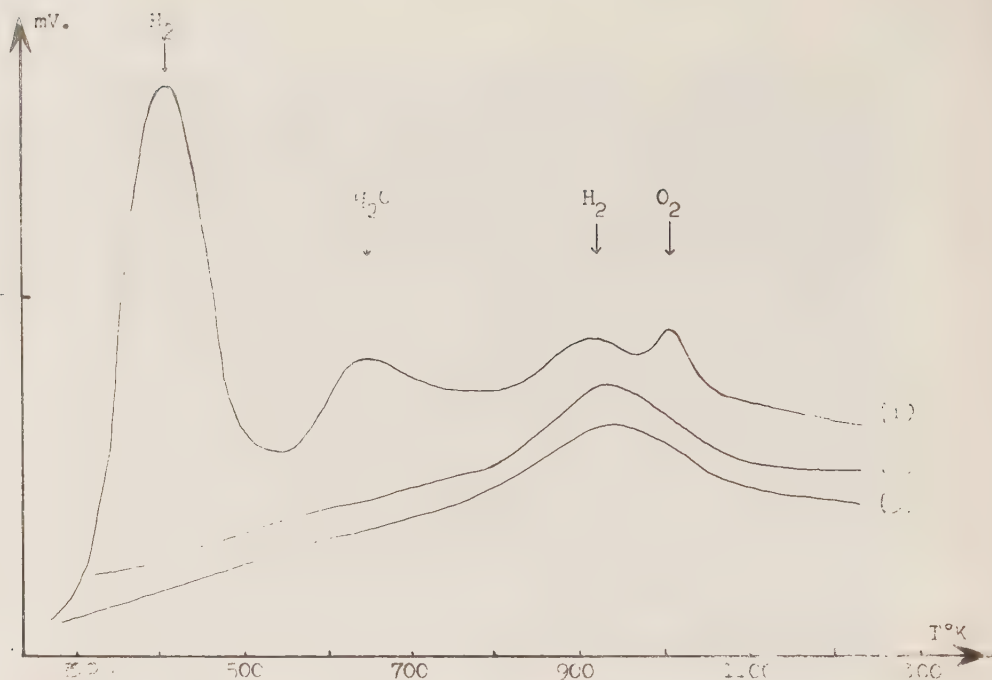


FIGURE 77 - Spectres de désorption de l'hydrogène:

- 1) catalyseur pré-réduit à 500°C.
- 2) catalyseur traité à 500°C dans l'azote.
- 3) iridium métallique.

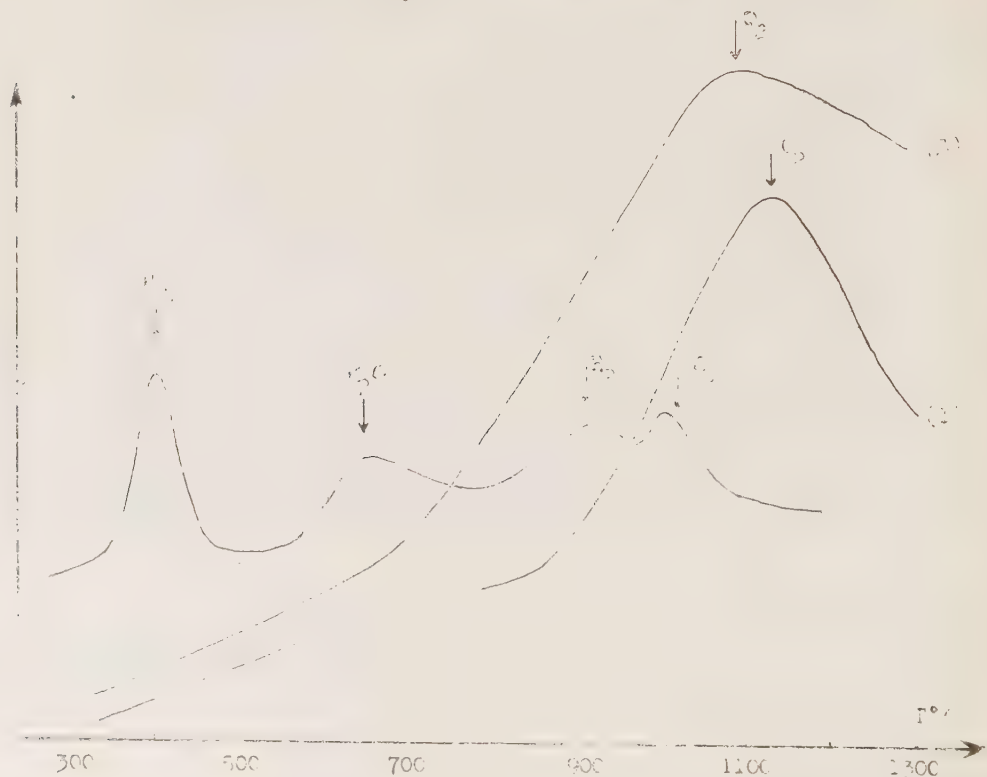


FIGURE 78 - Influence de l'oxygène sur le spectre de désorption.

- (1) catalyseur oxydé par chauffage dans l'air à 500°C.
- (2) même échantillon réduit par l'hydrogène avant l'adsorption.
- (3) oxyde d'iridium IrO_2 .

de l'hydrogène identique à celui d'un catalyseur neuf et l'on observe toujours un petit dégagement d'oxygène vers 700°C.

Pour compléter ces résultats, nous avons préparé de l'oxyde d'iridium (IrO_2) finement divisé par décomposition de l'hydroxyde $\text{Ir}(\text{OH})_3$ dans l'oxygène (99).

L'oxyde ainsi préparé n'adsorbe pas l'hydrogène à la température ambiante. S'il est chauffé dans l'argon, on observe un départ d'oxygène à partir de 400°C (figure 34). Traité à 500°C sous courant d'hydrogène pendant 2 heures, il est totalement réduit en iridium et le chauffage de cet iridium jusqu'à 900°C ne s'accompagne d'aucun dégagement d'oxygène.

Cette étude démontre qu'en aucun cas l'oxyde d'iridium tétravalent IrO_2 n'est responsable de l'existence des sites d'adsorption de type S_2 .

3° Chloration de l'alumine

Pour éviter la réaction de l'alumine et de l'acide chlorhydrique produit lors de la réduction de l'acide chloroiridique, nous avons préparé un catalyseur à partir d'un dérivé oléfinique de l'iridium : le μ diméthoxy (Π cyclo-octadiène) diiridium (100).

L'alumine est imprégnée par une solution benzénique de ce dérivé, puis séchée et traitée par l'hydrogène à 350°C pour réduire le composé oléfinique. Le catalyseur ainsi obtenu possède les mêmes caractéristiques texturales que le catalyseur préparé à partir d'acide chloroiridique, mais il ne contient pas de chlore.

Le spectre de désorption enregistré après un prétraitement par l'hydrogène est identique à celui obtenu pour un catalyseur imprégné par une solution d'acide chloroiridique (figure 35).

Nous avons calculé le nombre de sites d'adsorption de type S_2 rapporté au nombre total de sites en fonction de la quantité de chlore fixé pour différents catalyseurs.

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau 8 et sur la figure 36; ils montrent que le nombre de sites de type S_2 est indépendant du taux de chloration de l'alumine.

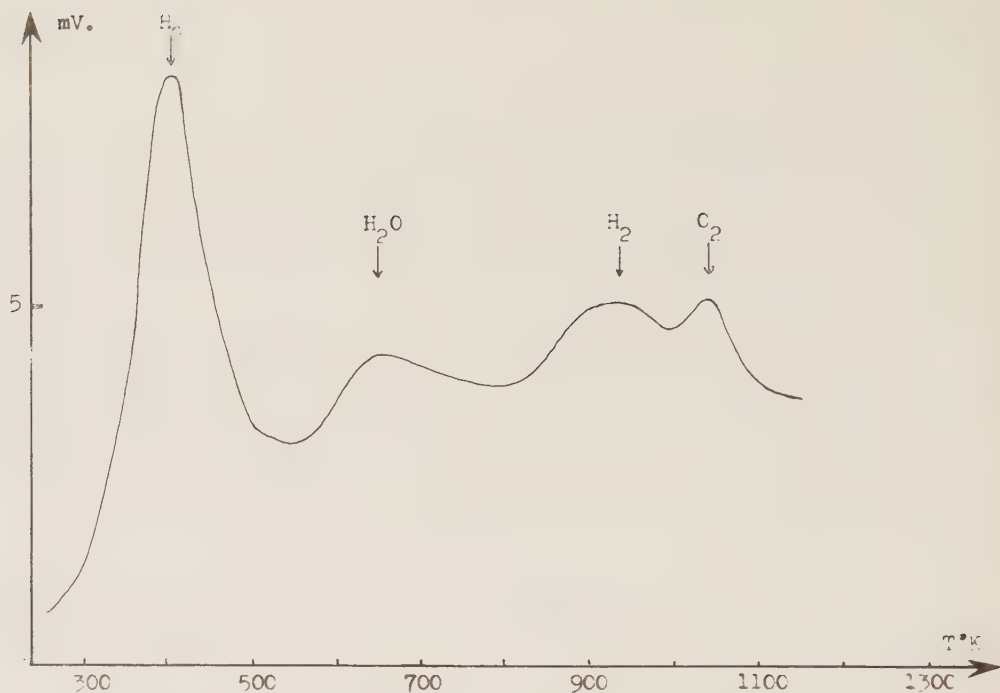


FIGURE 35 - Spectre de désorption de l'hydrogène obtenu pour un catalyseur préparé à partir d'un dérivé oléfinique de l'iridium ne contenant pas de chlore.

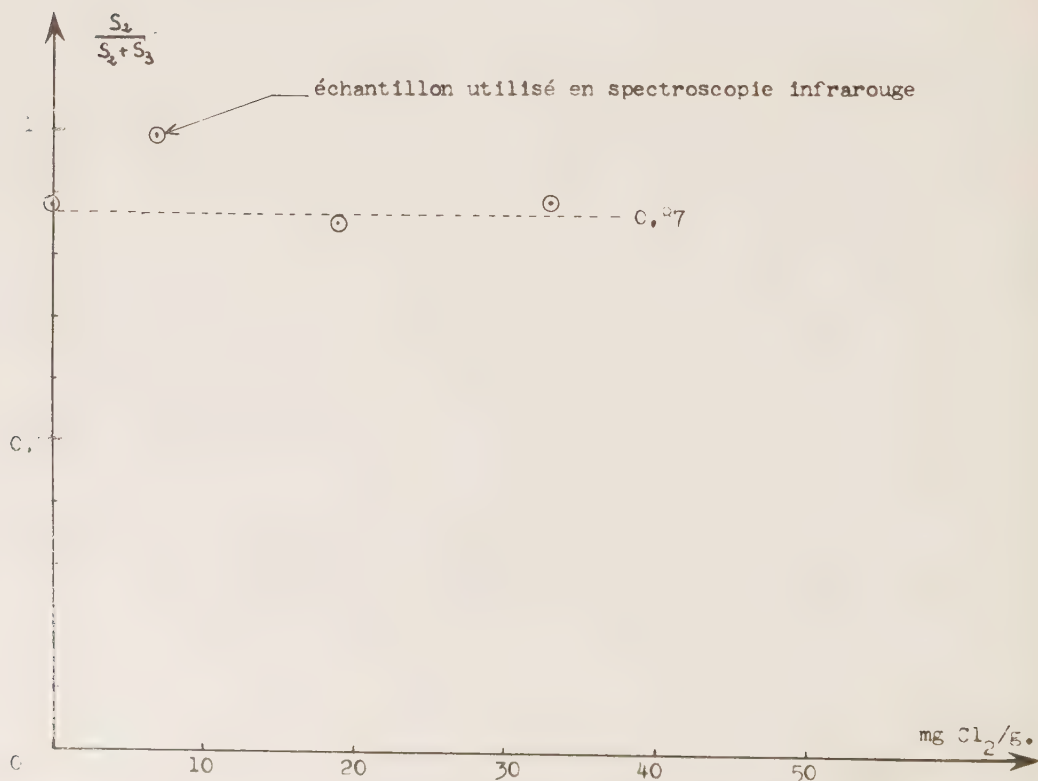


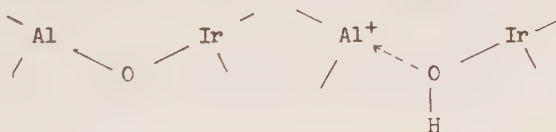
FIGURE 36 - Variation du nombre de sites de type S_2 en fonction de la quantité de chlore fixé par l'alumine.

Composé de l'iridium utilisé pour préparer le catalyseur	Méthode de préparation	mgCl ₂ /g	$\frac{S_2}{S_2 + S_3}$
H ₂ IrCl ₆ solution aqueuse	Cogélification	33,5	0,89
H ₂ IrCl ₆ solution aqueuse	Imprégnation	19,5	0,85
H ₂ IrCl ₆ solution aqueuse	Imprégnation (Pastille I-R)	7,2	1
Composé oléfinique en solution benzénique	Imprégnation	0	0,88

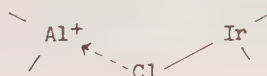
tableau 8 : nombre de sites S₂ en fonction du taux de chloration de l'alumine.

4° Conclusion

L'examen des spectres de désorption de l'hydrogène, obtenus pour des échantillons de catalyseurs ayant subi des traitements différents, révèle que l'existence des sites d'adsorption irréversible de faible énergie (type S₂) est liée à une interaction électronique entre le métal et le support. Ainsi que nous l'avons exposé au chapitre 4, cette interaction résulte vraisemblablement de la formation d'un complexe superficiel, dans lequel l'iridium est lié à un atome d'oxygène ou un groupement hydroxyle du support.



Lorsque la surface de l'alumine est chlorée pendant la préparation du catalyseur, le complexe peut contenir un atome de chlore.



Cependant, les résultats précédents montrent que cette troisième forme est moins probable que les deux premières. Il apparaît de plus que ce composé superficiel n'est pas l'oxyde tétravalent IrO_2 .

Ces complexes se forment d'autant plus facilement que l'iridium est plus divisé. Ces sites d'adsorption coexistent avec des microcristaux d'iridium métallique qui sont responsables de l'existence des sites de type S_3 . Le chauffage du catalyseur provoque la recristallisation de l'iridium déposé et le nombre de sites S_2 diminue au profit des sites S_3 . Si le catalyseur est traité dans des conditions qui entraînent la destruction du complexe superficiel, l'hydrogène n'est plus adsorbé que sur les sites de type S_3 .

Lorsque la quantité d'iridium déposé est faible, la dispersion du métal est plus grande. Les cristallites d'iridium sont plus petits, le nombre de sites de type S_3 diminue et il n'est plus possible d'observer un pic de désorption correspondant à ces sites. C'est le cas des échantillons utilisés en spectroscopie infrarouge; au contraire, pour l'iridium métallique non déposé, l'hydrogène n'est adsorbé irréversiblement que sur des sites de type S_3 .

Le nombre de sites d'adsorption de type S_2 calculé à partir du volume d'hydrogène désorbé est de $2,3 \cdot 10^{20}$ sites par gramme de catalyseur. Chaque site comprend un atome d'iridium et la masse de métal correspondant à ces sites est donc de 70 mg. Un gramme de catalyseur contient 370 mg de métal, de sorte que le pourcentage d'iridium complexé sera de 19%. Cette valeur est nettement supérieure à la quantité d'iridium solubilisable dans l'acétylacétone, déterminée au chapitre 4; mais ce dosage était très imprécis et la quantité d'iridium soluble était vraisemblablement évaluée par défaut. L'ensemble des résultats obtenus permet donc de supposer que 10 à 20% de l'iridium déposé ont réagi avec l'alumine pour former un complexe superficiel.

5.3 Spectroscopie infrarouge de l'hydrogène adsorbé

Ces expériences ont été entreprises pour vérifier les résultats précédents et préciser la nature des liaisons et des sites mis en jeu.

Dans le cas des catalyseurs au platine déposé sur l'alumine ou la silice, PLISKIN et EISCHENS ont, les premiers, étudié l'adsorption de l'hydrogène par spectroscopie infrarouge (22 - 55). Ils ont mis en évidence deux types d'adsorption sur le platine. ELEY, MORAN et ROCHESTER (56) ont repris cette étude et ont donné une interprétation différente du mode de liaison de l'hydrogène, en faisant intervenir les groupements hydroxyles superficiels de l'alumine. Si des travaux traitent de l'adsorption de l'hydrogène et du deutérium sur le rhodium (57), nous n'avons trouvé par contre aucune référence à l'hydrogène adsorbé par l'iridium.

La fréquence de la vibration fondamentale d'une molécule diatomique d'hydrure X-H peut être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où $\bar{\nu}$ est le nombre d'onde de la vibration en cm^{-1} , c la vitesse de la lumière, k la constante de la force de liaison en dyne cm^{-1} et μ la masse réduite de la molécule. La constante k est évaluée à l'aide de la relation de proportionnalité qui la lie au carré du potentiel d'ionisation de l'élément X (101).

Dans le cas du système Ir-H, l'application de ces deux relations conduit à un nombre d'onde de 2138 cm^{-1} et la fréquence observée dans les complexes organiques de l'iridium est voisine de cette valeur théorique, puisqu'elle est située entre 2250 et 2010 cm^{-1} suivant les composés (58 - 59 - 102 - 103).

5.3.1 Spectre infrarouge de l'hydrogène adsorbé

Après traitement de l'échantillon sous 400 torr d'hydrogène à 200°C pendant 1 heure, le spectre infrarouge enregistré en présence de la phase gazeuse comporte deux types de bandes d'absorption (figure 37) :

- Des bandes imputables à l'eau adsorbée physiquement (bande de déformation vers 1620 cm^{-1}) et aux hydroxyles liés (large bande de valence dans la région de 3500 cm^{-1}).

- Deux bandes situées à 2120 cm^{-1} et 2050 cm^{-1} , qui peuvent être attribuées à l'hydrogène adsorbé sur l'iridium.

L'influence de la pression d'hydrogène sur ces deux bandes est différente (figure 38). Quand la pression est abaissée par paliers successifs de 400 à

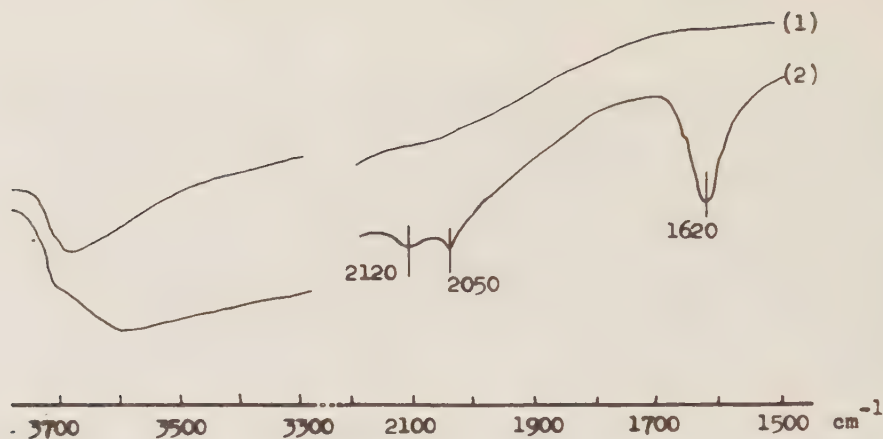


FIGURE 37 - Spectre infrarouge de l'hydrogène adsorbé.

- (1) spectre du catalyseur fraîchement préparé.
- (2) après adsorption à 200°C sous 400 torr.

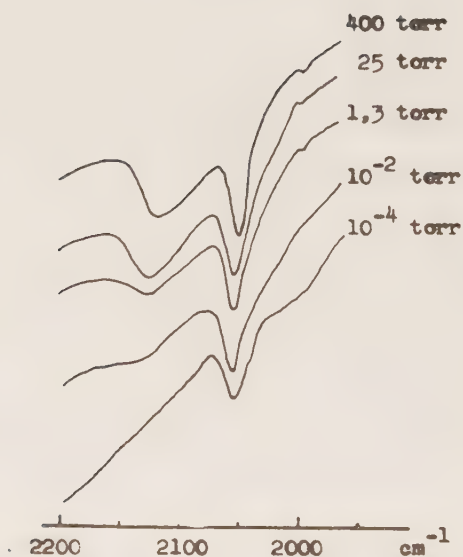


FIGURE 38 - Evolution du spectre de l'hydrogène adsorbé avec la pression d'hydrogène.

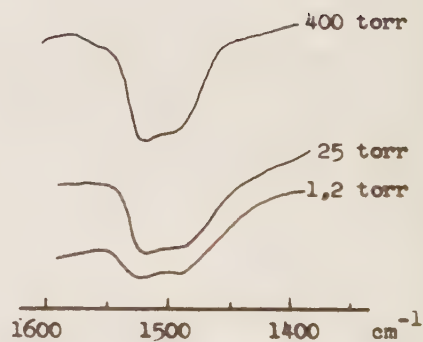


FIGURE 39 - Spectre infrarouge du deutérium adsorbé.

10^{-4} torr, la bande à 2120 cm^{-1} disparaît la première, dès 10^{-2} torr. La bande à 2050 cm^{-1} ne s'élimine qu'après un traitement de 15 minutes sous 10^{-5} torr. On observe simultanément une diminution d'intensité de la bande de déformation de l'eau physisorbée. Ces deux bandes ont donc été attribuées respectivement à l'hydrogène faiblement et fortement chimisorbé sur l'iridium. Des résultats identiques ont été obtenus après adsorption d'hydrogène à 25°C sous 400 torr. En particulier, on observe aussi l'apparition d'eau adsorbée physiquement, phénomène qui n'est pas observé sur l'alumine au-dessous de 400°C . Cette formation d'eau provient, soit de la réduction de l'iridium oxydé superficiellement, soit de la réaction des hydroxyles superficiels de l'alumine avec l'hydrogène activé au contact du métal.

5.3.2 Spectre infrarouge du deutérium adsorbé

La chimisorption du deutérium à 200°C dans les mêmes conditions sur un échantillon réduit par le deutérium, permet d'observer, d'une part la formation de D_2O et la deutération des groupements hydroxyles superficiels de l'alumine, d'autre part l'apparition d'une large bande présentant deux extrêmes peu marqués, à 1520 et 1490 cm^{-1} (figure 39). Ces deux bandes sont attribuées au deutérium faiblement et fortement adsorbé par l'iridium. En effet, elles correspondent à un rapport de deutération de 1,39, le rapport théorique $\frac{\int \text{Ir-H}}{\int \text{Ir-D}}$ étant de 1,41.

Ces résultats permettent de conclure que l'hydrogène est adsorbé sous deux formes distinctes, dont les forces de liaison avec la surface sont différentes. Dans ces conditions, l'entité la plus faiblement adsorbée (bande à 2120 cm^{-1}) pourrait être identifiée à l'ion moléculaire H_2^+ . Si cette hypothèse était vérifiée, l'adsorption d'hydruure de deutérium devrait entraîner la formation d'entités HD^+ , donc l'apparition d'une bande d'absorption vers 1730 cm^{-1} . Au cours d'expériences conduites à 200°C avec des mélanges hydrogène-deutérium, aucune bande n'a été mise en évidence dans ce domaine. Il apparaît donc que les deux espèces observées résultent d'une adsorption dissociante.

5.4 Conclusion - Nature des sites d'adsorption de l'hydrogène

L'étude de l'hydrogène adsorbé par le catalyseur révèle l'existence de trois modes d'adsorption dissociante à la température ambiante; le premier

correspond à une adsorption réversible, les deux autres à une adsorption irréversible. La théorie de la chimisorption de l'hydrogène développée par TOYA et HORIUTI (93), que nous avons exposée au début de ce chapitre, nous a permis d'expliquer la nature des liaisons intervenant dans les trois types d'adsorption.

1° L'adsorption sur les sites S_1 , réversible à la température ambiante correspond à une adsorption de type $\underline{r}$; il s'établit une liaison Ir-H covalente ayant un caractère ionique partiel de type hydruure ($\text{Ir}^{+\delta}-\text{H}^{-\delta}$).

2° Dans le cas des sites de types S_2 , qui correspondent à une énergie d'activation de désorption de $10,5 \text{ kcal mole}^{-1}$ et dont l'existence est liée à une interaction électronique entre le métal et l'alumine, l'iridium possède un degré d'oxydation non nul. L'hydrogène s'adsorbe alors en établissant une liaison de même nature que la précédente ($\text{Ir}^{+}-\text{H}^{-}$) mais possédant un caractère ionique plus prononcé.

3° L'adsorption irréversible sur les sites S_3 est une adsorption de type $\underline{s}$; l'atome d'hydrogène se dissocie en un proton et un électron qui passe dans la bande de conduction. Elle correspond à une énergie d'activation de désorption de $25 \text{ kcal mole}^{-1}$ et elle n'apparaît que lorsqu'il existe une phase métallique.

Lorsque l'iridium est déposé dans un grand état de dispersion, l'adsorption de type $\underline{s}$ n'est plus décelée; c'est pourquoi il n'a pas été possible d'étudier cette adsorption sur les échantillons utilisés en spectroscopie infrarouge.

Les deux bandes d'absorption observées à 2120 et 2050 cm^{-1} correspondent respectivement à l'adsorption réversible de type $\underline{r}$ sur l'iridium et sur le complexe superficiel décrit précédemment.

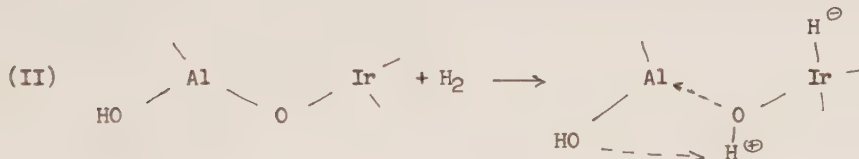
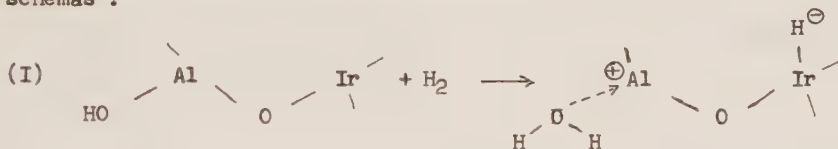
La présence d'eau adsorbée sur l'alumine, après chimisorption de l'hydrogène sur l'iridium, a été mise en évidence par thermodésorption (désorption d'eau) et par spectroscopie infrarouge (apparition des bandes imputables aux groupements hydroxyles liés et à l'eau physisorbée). Cette observation permet d'émettre trois hypothèses quant au mécanisme de l'adsorption sur les sites de type S_2 :

- 1 - L'hydrogène réagit avec l'oxygène chimisorbé sur l'iridium.
- 2 - Le complexe superficiel est réduit par l'hydrogène.

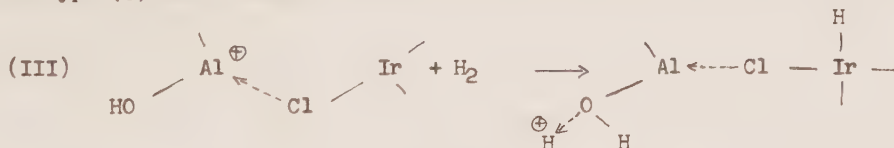
3 - L'hydrogène activé au contact du métal réagit avec les hydroxyles superficiels de l'alumine.

Les deux premières hypothèses peuvent être éliminées car le prétraitement du catalyseur par l'hydrogène à 500°C, d'une part élimine l'oxygène chimisorbé, et d'autre part ne détruit pas le complexe superficiel.

L'adsorption de l'hydrogène sur les sites de type S_2 se ferait alors suivant les schémas :



Dans le cas d'un complexe chloré, aucune bande d'absorption correspondant à la liaison Cl-H n'ayant été observée par spectroscopie infrarouge, seul le mécanisme de type (I) est à retenir :



Ces mécanismes expliquent que la quantité d'hydrogène adsorbée soit légèrement supérieure à la quantité désorbée (tableau 7 - page 83) puisqu'une partie de l'hydrogène réagit avec le support (II).

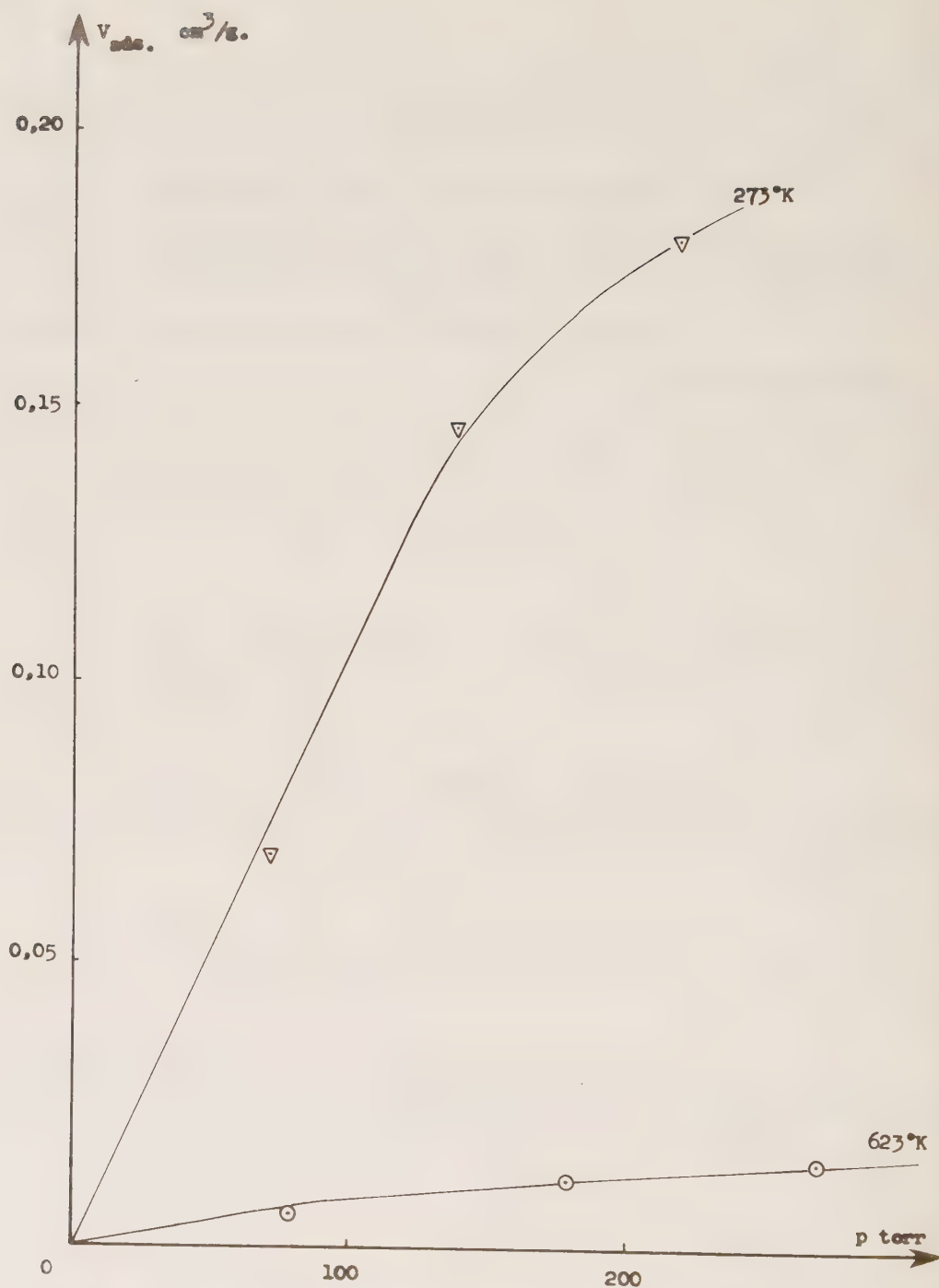


FIGURE 40 - Isothermes d'adsorption de l'azote pour un catalyseur contenant 36% d'iridium à 0°C et 350°C.

6 - ADSORPTION DE L'AZOTE

L'Iridium est classé par BOND (5) et par TRAPNELL (50) parmi les métaux ne chimisorbant pas l'azote.

Les essais d'adsorption que nous avons effectués par la méthode dynamique pulsée ont confirmé ce résultat; ils n'ont pas permis de déceler une adsorption irréversible de l'azote entre 20 et 700°C.

Par contre, nous avons pu tracer des isothermes d'adsorption par la méthode statique; le volume d'azote adsorbé est très faible, environ 100 fois plus petit que le volume d'hydrogène chimisorbé dans les mêmes conditions (figure 40). L'adsorption observée est réversible et il s'agit vraisemblablement d'une adsorption physique, de sorte qu'il n'a pas été possible d'enregistrer un spectre de désorption de l'azote.

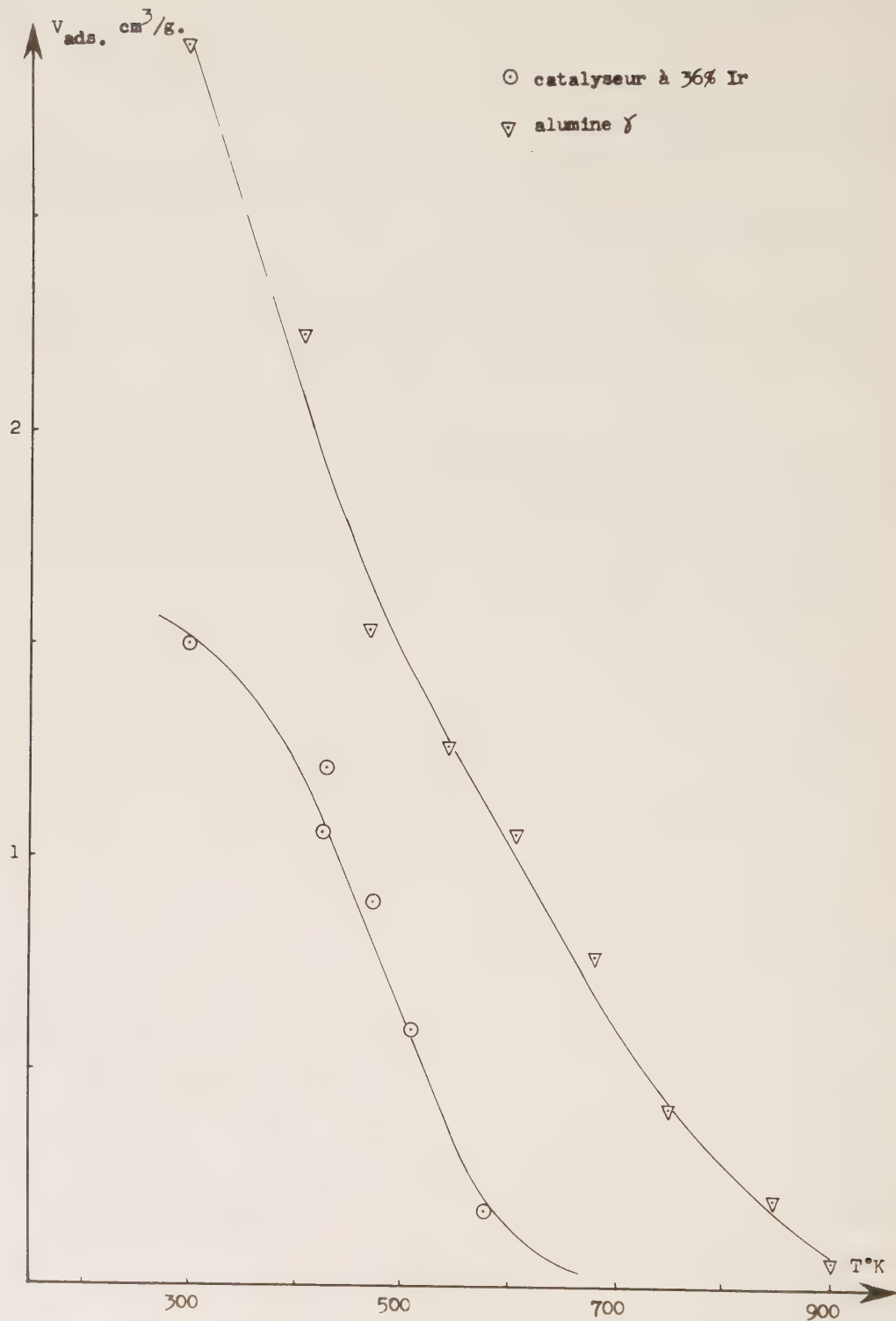


FIGURE 41 - Isobares d'adsorption de l'ammoniac obtenus par la méthode dynamique pour l'alumine γ et un catalyseur à 36% d'iridium.

7 - ETUDE DE L'AMMONIAC ADSORBE

L'adsorption de l'ammoniac a souvent été utilisée pour mesurer l'acidité de la surface d'un solide; nous avons repris cette méthode pour comparer l'acidité de l'alumine γ à celle du catalyseur. De plus, la thermodésorption et la spectroscopie infrarouge permettent de préciser le mode d'adsorption de l'ammoniac sur l'alumine et la phase active, ainsi que la nature des sites d'adsorption.

7.1 Adsorption

L'adsorption a été étudiée par une méthode dynamique, analogue à celle utilisée pour l'adsorption de l'hydrogène (5.1 page 69). Les isobares d'adsorption obtenus pour le catalyseur et l'alumine γ sont représentés sur la figure 41.

La quantité d'ammoniac adsorbé décroît quand la température augmente. A partir de 400°C pour l'alumine γ et de 250°C pour le catalyseur, les mesures sont perturbées par la décomposition catalytique de l'ammoniac, qui peut être mise en évidence par l'analyse chromatographique des produits élués.

7.2 Thermodésorption

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des produits désorbés de l'alumine γ révèle la présence d'ammoniac jusqu'à 400°C. Sur le catalyseur, l'ammoniac se décompose à partir de 250°C, la chromatographie permet alors de déceler l'hydrogène et l'azote produits par la décomposition.

7.2.1 Détermination des énergies d'activation de désorption

Le spectre de désorption observé pour l'alumine γ ne comporte qu'un seul pic asymétrique vers 100°C (figure 42). Il indique que la désorption s'effectue suivant une cinétique du premier ordre et que l'énergie d'activation de désorption est de 7,1 kcal mole⁻¹. La valeur du facteur préexponentiel est de

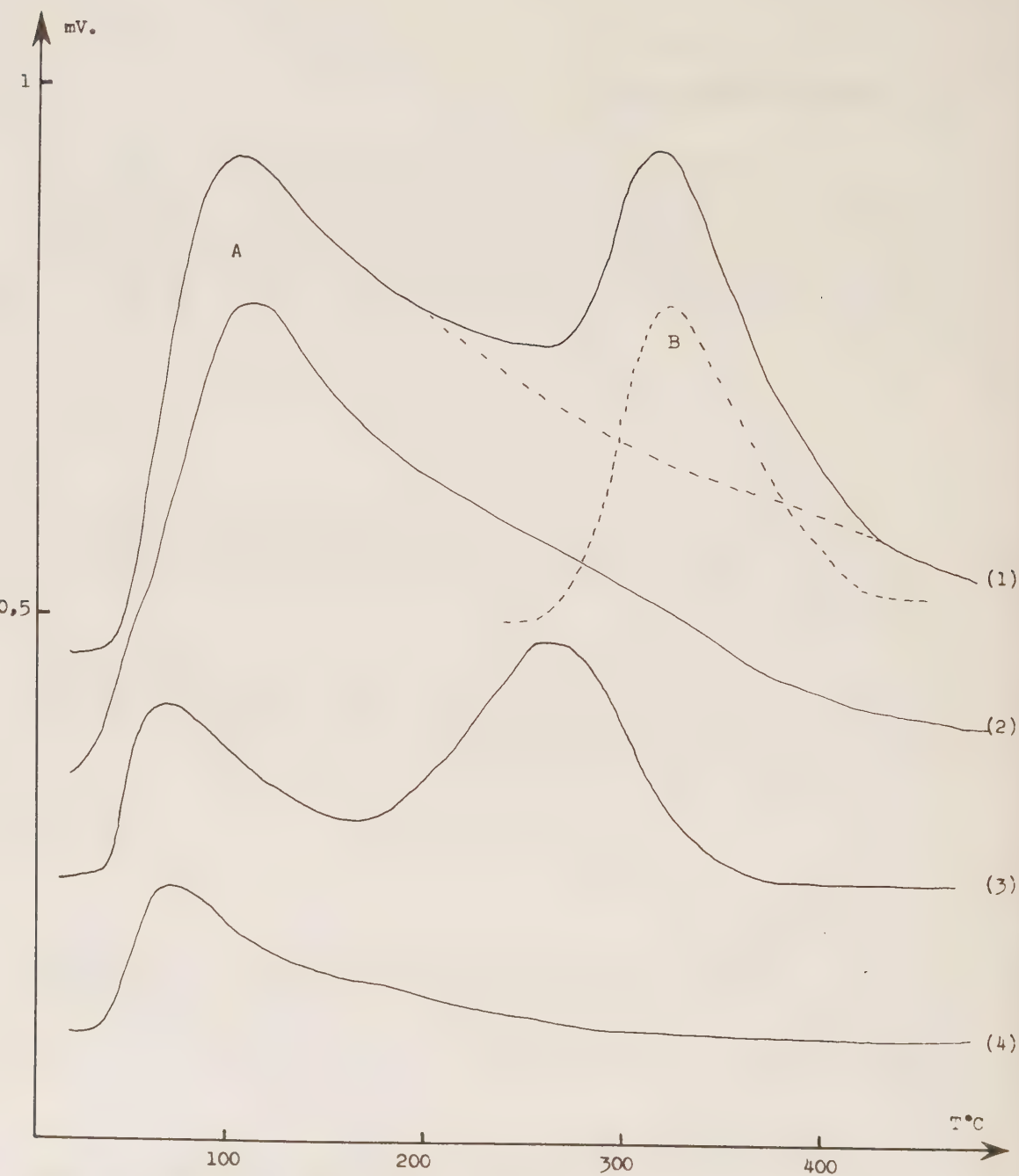


FIGURE 42 - Spectres de désorption de l'ammoniac:

- (1) catalyseur à 36% Ir déposé sur l'alumine γ .
- (2) alumine γ .
- (3) catalyseur à 36% Ir déposé sur la silice.
- (4) silice.

$1,44 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^{-1}$; ces résultats sont en bon accord avec ceux de AMENOMIYA et CVETANOVIC (16).

Dans le cas de l'iridium déposé sur l'alumine, le spectre se compose de deux pics distincts (figure 42). Le premier correspond à la désorption de l'ammoniac à partir du support; le second provient de l'ammoniac adsorbé par le métal. L'énergie d'activation de désorption est de $10,7 \text{ kcal mole}^{-1}$.

L'analyse chromatographique des produits désorbés révèle la présence d'ammoniac, d'azote et d'hydrogène. L'ammoniac adsorbé est donc partiellement décomposé lors de sa désorption. La température du maximum de vitesse de désorption correspond d'ailleurs à la température pour laquelle nous avons commencé à observer la décomposition de l'ammoniac sur le catalyseur lors des mesures d'adsorption.

Le spectre de désorption peut être considéré comme étant le résultat de la superposition de deux pics de désorption A et B (figure 42). L'aire de chacun des pics est proportionnelle à la quantité d'ammoniac respectivement fixée par le support et le métal. La quantité adsorbée par l'alumine est alors proportionnelle au rapport

$$\frac{\text{aire A}}{\text{aire A} + \text{aire B}}$$

Dans le cas d'un catalyseur à 36% d'iridium, ce calcul montre que 80% de l'ammoniac fixé sont adsorbés par l'alumine. Cette évaluation est une limite inférieure puisque l'hydrogène et l'azote produits lors de la décomposition de l'ammoniac désorbent simultanément, augmentant ainsi l'intensité du pic de désorption.

Les énergies d'activation de désorption ont été calculées sans tenir compte des phénomènes de diffusion. Si la vitesse de diffusion de l'ammoniac dans les pores de l'alumine est telle qu'elle contrôle la vitesse de désorption, la formule

$$2,5 \log T_M - \log \beta = \frac{\Delta H}{2,3 RT_M} + \log \frac{1^2 \Delta H}{\pi^2 R A D_0} \quad (48)$$

permet alors de déterminer la chaleur d'adsorption.

Le graphique résultant de ce calcul est porté sur la figure 43. Pour l'ammoniac désorbé de l'alumine γ , la chaleur d'adsorption est de $6,9 \text{ kcal mole}^{-1}$.

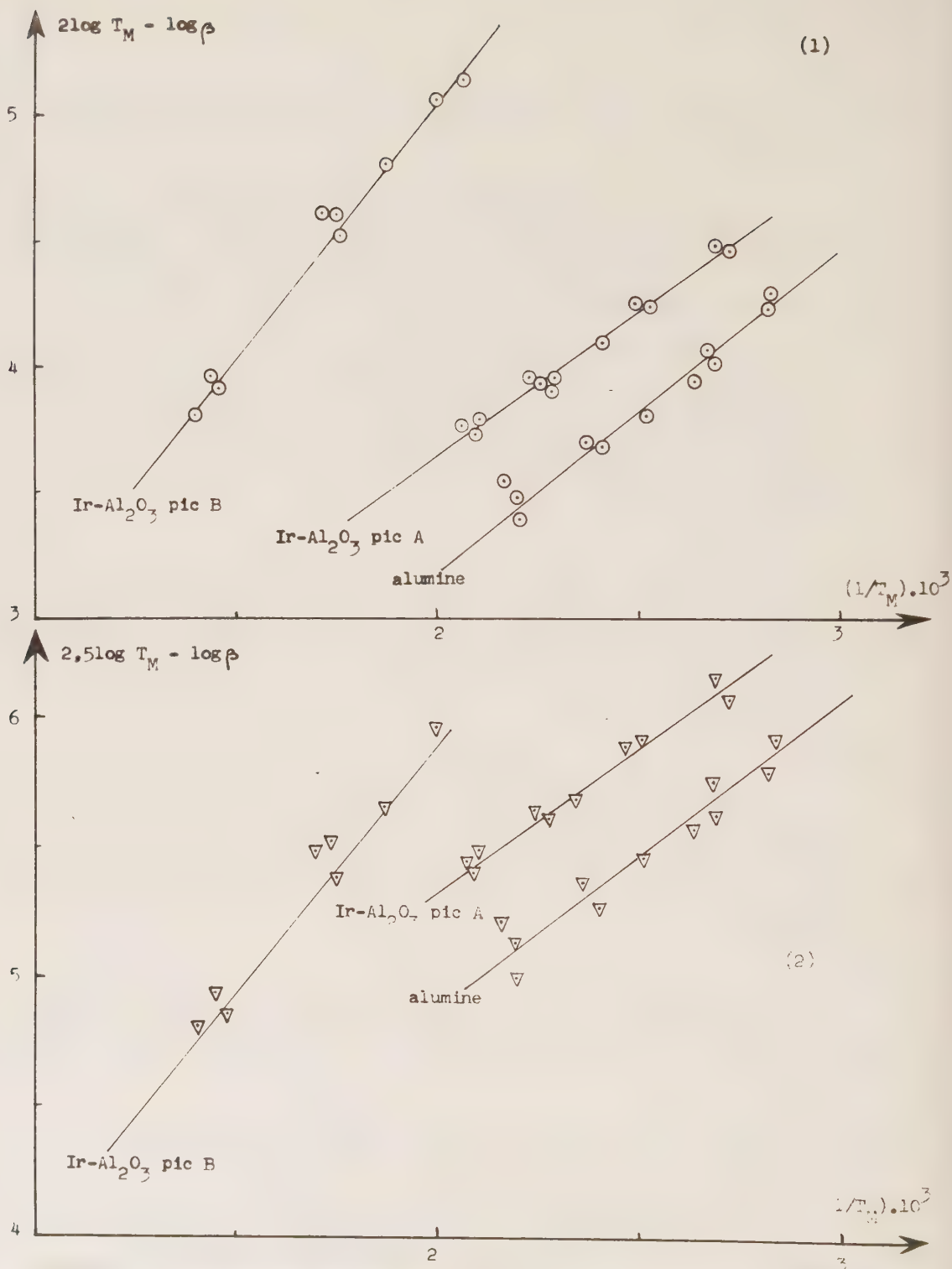


FIGURE 43 - Détermination des énergies d'activation de désorption de l'ammoniac:

- (1) sans tenir compte des phénomènes de diffusion.
- (2) en supposant la vitesse de désorption contrôlée par la vitesse de diffusion de l'ammoniac dans les pores de l'alumine.

Pour le catalyseur, elle est de 6,7 et 10,6 kcal mole⁻¹ pour l'ammoniac respectivement fixé par l'alumine et par le métal.

Ces valeurs sont suffisamment voisines des énergies d'activation de désorption obtenues en ne tenant pas compte de la diffusion pour que nous puissions continuer à négliger ce phénomène.

Remarque :

Nous avons essayé de déterminer la nature des sites d'adsorption de l'ammoniac en effectuant les deux expériences suivantes :

1° Le catalyseur a été remplacé par une poudre d'iridium métallique finement divisé; nous avons observé une très faible adsorption, mais aucune désorption d'ammoniac n'a été enregistrée.

2° Il est possible d'adsorber de l'hydrogène sur un catalyseur dont la surface a été préalablement saturée d'ammoniac. Le spectre de désorption enregistré dans ces conditions présente un pic, correspondant à l'hydrogène adsorbé sur les sites de type S_2 , dont l'intensité est très inférieure à celle des pics de désorption observés dans le chapitre 5. Par contre, le pic correspondant aux sites de type S_3 apparaît normalement.

Ces deux expériences nous permettent de supposer que l'ammoniac adsorbé sur l'iridium est adsorbé sur les sites de type S_2 . Si l'ammoniac est adsorbé sur la phase métallique, c'est en quantité très faible et cela ne peut être décelé par thermodésorption. L'hydrogène et l'ammoniac s'adsorbent donc compétitivement sur les sites de type S_2 .

7.2.2 Etude de la distribution de l'énergie des sites d'adsorption

La variation de l'énergie d'activation de désorption avec le taux de recouvrement initial de la surface a été étudié pour l'alumine γ et un catalyseur à l'iridium déposé sur l'alumine. Le taux de recouvrement initial a été déterminé de la manière suivante : la surface est tout d'abord saturée par la méthode d'adsorption dynamique utilisée pour l'étude de l'adsorption de l'hydrogène. Une désorption préalable partielle permet l'élimination d'une certaine

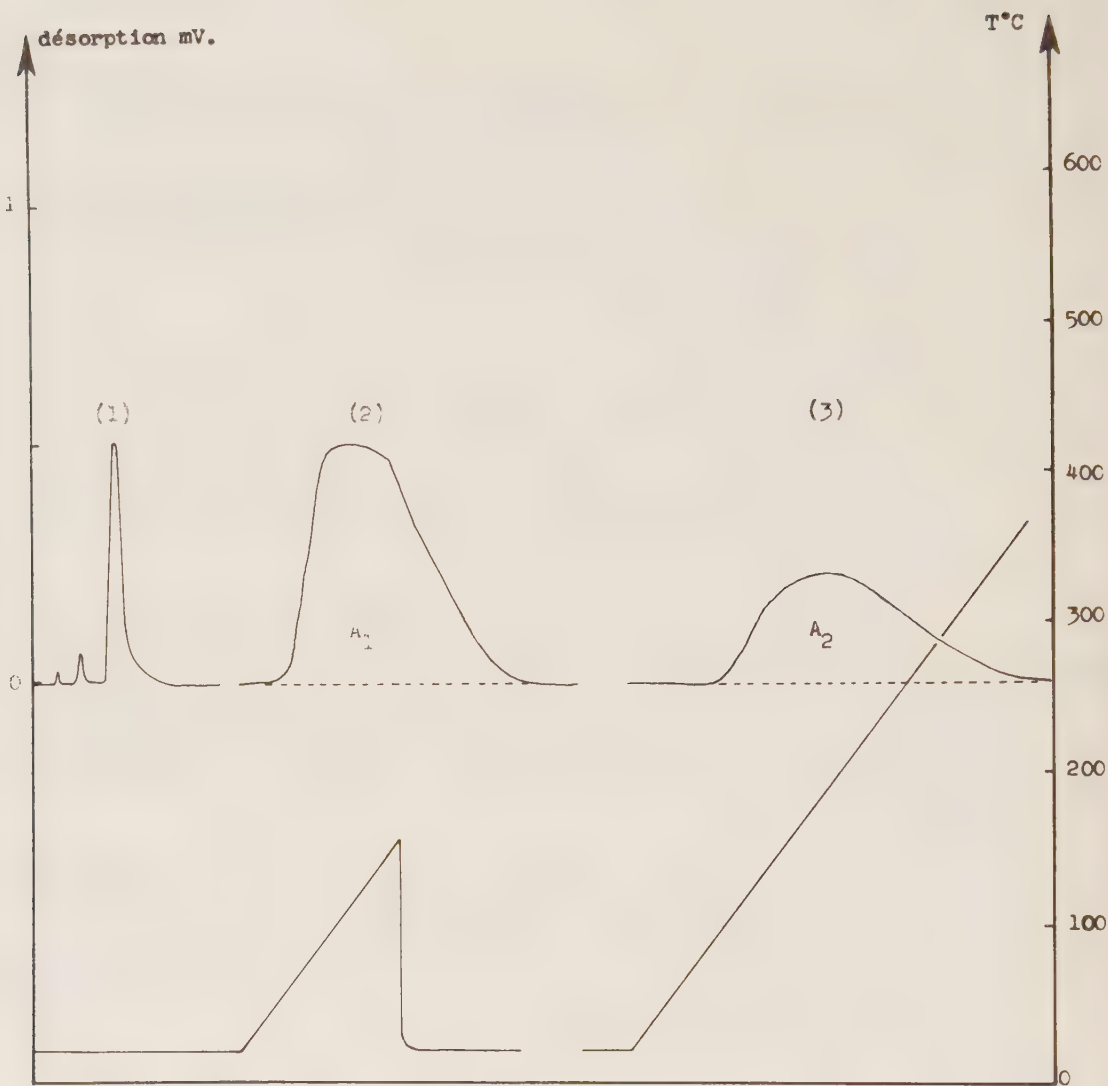


FIGURE 44 - Détermination du taux de recouvrement initial de la surface.

(1) adsorption et saturation de la surface.

(2) prédésorption.

(3) thermodésorption pour $\sigma = \frac{A_2}{A_1 + A_2}$

quantité du gaz adsorbé, cette quantité est proportionnelle à l'aire A_1 , comprise sous la première courbe de désorption (figure 44). Après refroidissement du catalyseur, la thermodésorption est effectuée normalement. La quantité désorbée lors de cette seconde opération est alors proportionnelle à l'aire A_2 comprise sous la seconde courbe de désorption; le taux de recouvrement du catalyseur avant la seconde désorption est donc :

$$\sigma = \frac{A_2}{A_1 + A_2}$$

Cette méthode d'étude n'est applicable que dans le cas d'une désorption du premier ordre car, pour une énergie d'activation donnée, la température correspondant au maximum de vitesse est indépendante du taux de recouvrement de la surface (chapitre 2 - formule 7). Au contraire, pour une désorption du second ordre, la température du maximum de vitesse dépend du taux de recouvrement initial (chapitre 2 - formule 10); aussi, cette méthode n'a pu être utilisée pour étudier la variation de l'énergie d'activation de désorption de l'hydrogène.

De plus, les courbes de distribution obtenues par cette méthode ne sont valables que si la réadsorption du gaz désorbé n'intervient pas. Les aires sont déterminées par pesée des pics, la précision de cette mesure est de 3 à 5%.

La figure (45 - (1)) montre l'évolution des spectres de désorption de l'ammoniac avec le taux de recouvrement initial de la surface de l'alumine. La température correspondant au maximum de vitesse augmente lorsque le taux de recouvrement diminue; la désorption de l'ammoniac s'effectue donc à partir de sites ayant des énergies d'adsorption de plus en plus élevées. On remarque que le spectre enregistré après saturation de la surface est la superposition de l'ensemble des spectres correspondant aux différents taux de recouvrement.

Le spectre de désorption de l'ammoniac adsorbé par le catalyseur évolue aussi avec le taux de recouvrement. La température correspondant au maximum du premier pic varie comme dans le cas de l'alumine. Celle du second pic est indépendante du taux de recouvrement (figure 45 - (2)).

Pour l'alumine, l'énergie d'activation de désorption, calculée à partir des résultats précédents, croît suivant une loi exponentielle lorsque le taux de recouvrement diminue. Ce qui confirme l'hétérogénéité de la surface de

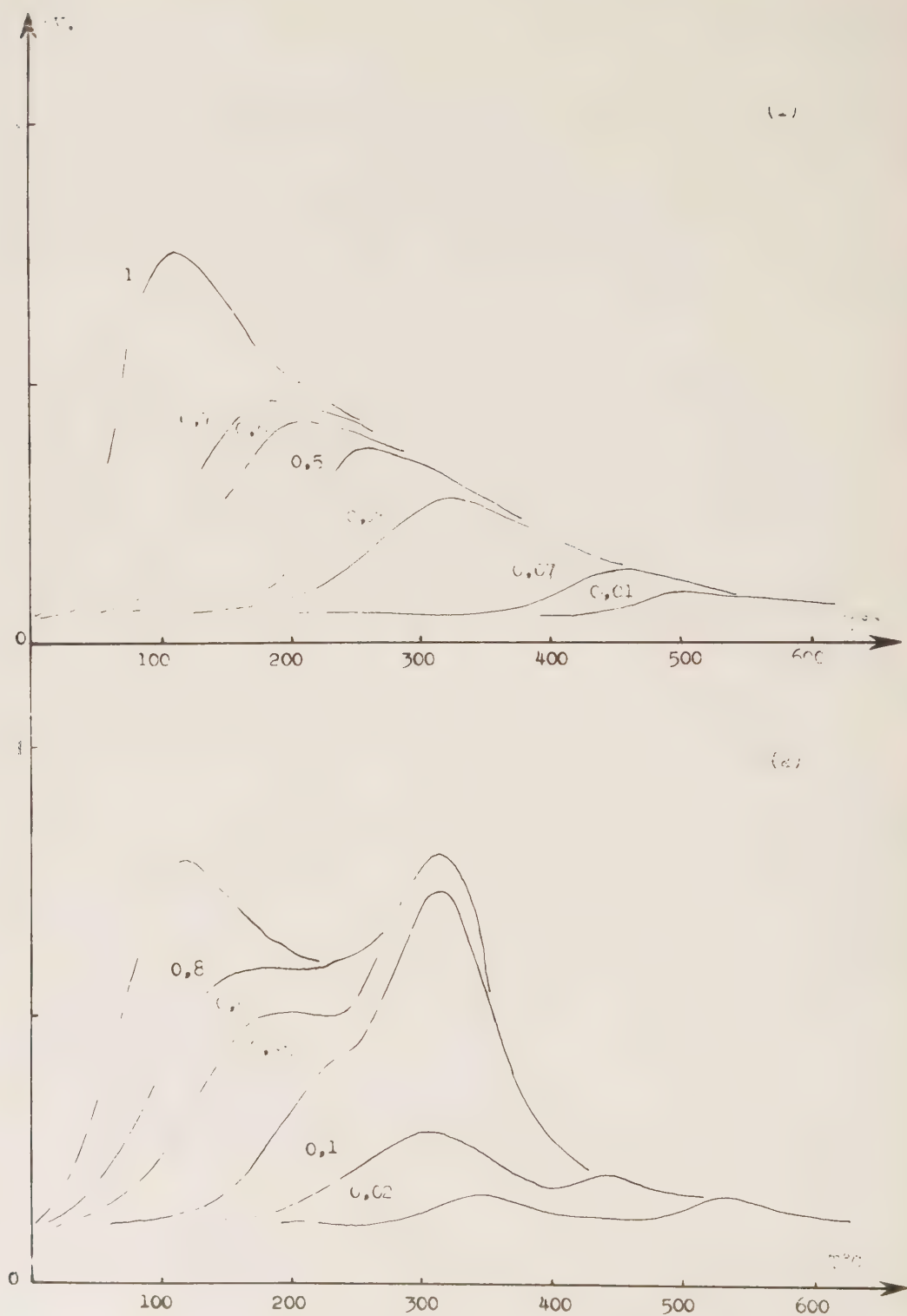


FIGURE 45 - Evolution du spectre de désorption de l'ammoniac avec le taux de recouvrement de la surface :

- (1) alumine
- (2) catalyseur contenant 36% d'iridium

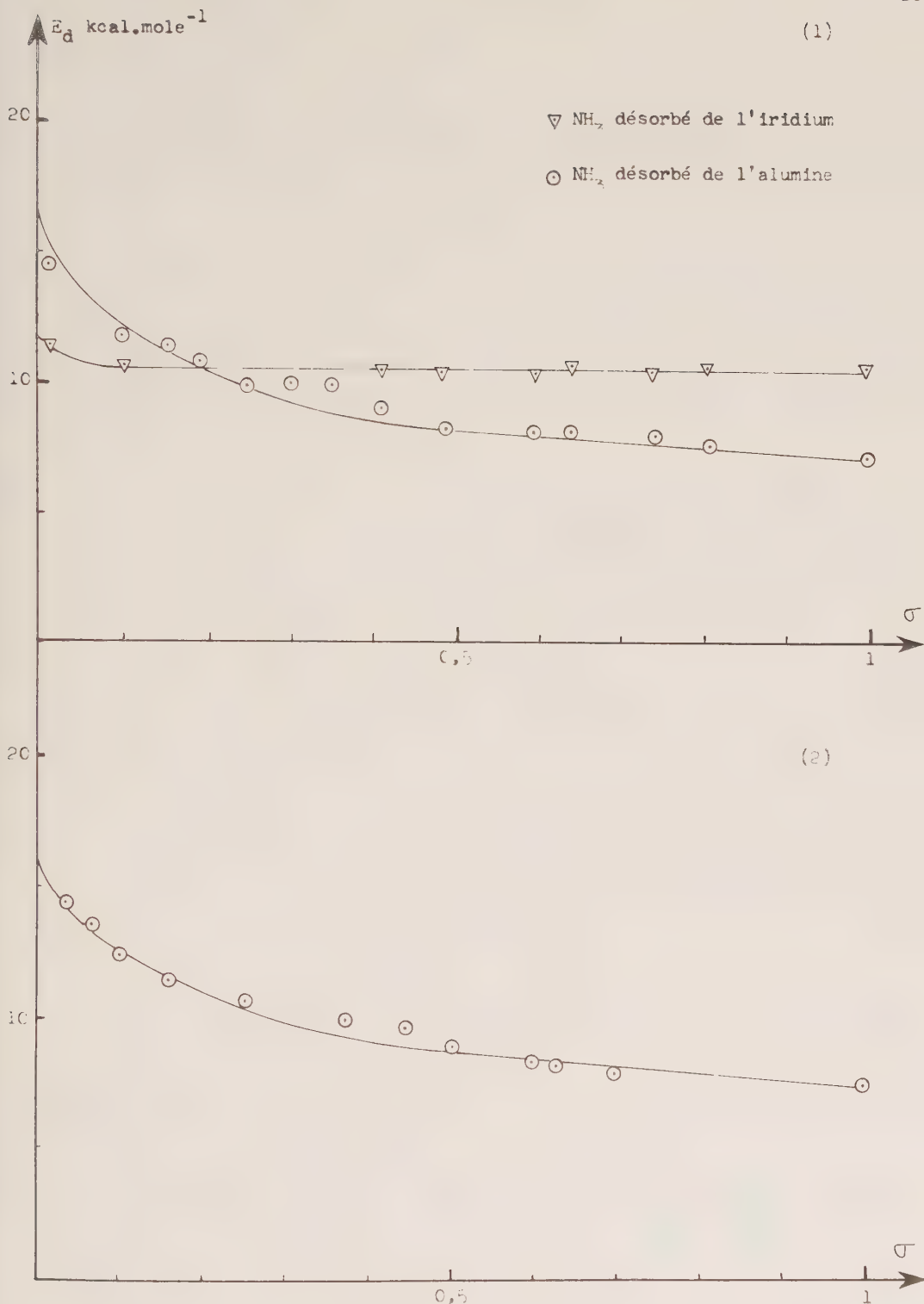


FIGURE 46 - Variation de l'énergie d'activation de désorption avec le taux de recouvrement.

- (1) catalyseur à 36% d'iridium déposé sur l'alumine
(2) alumine Y

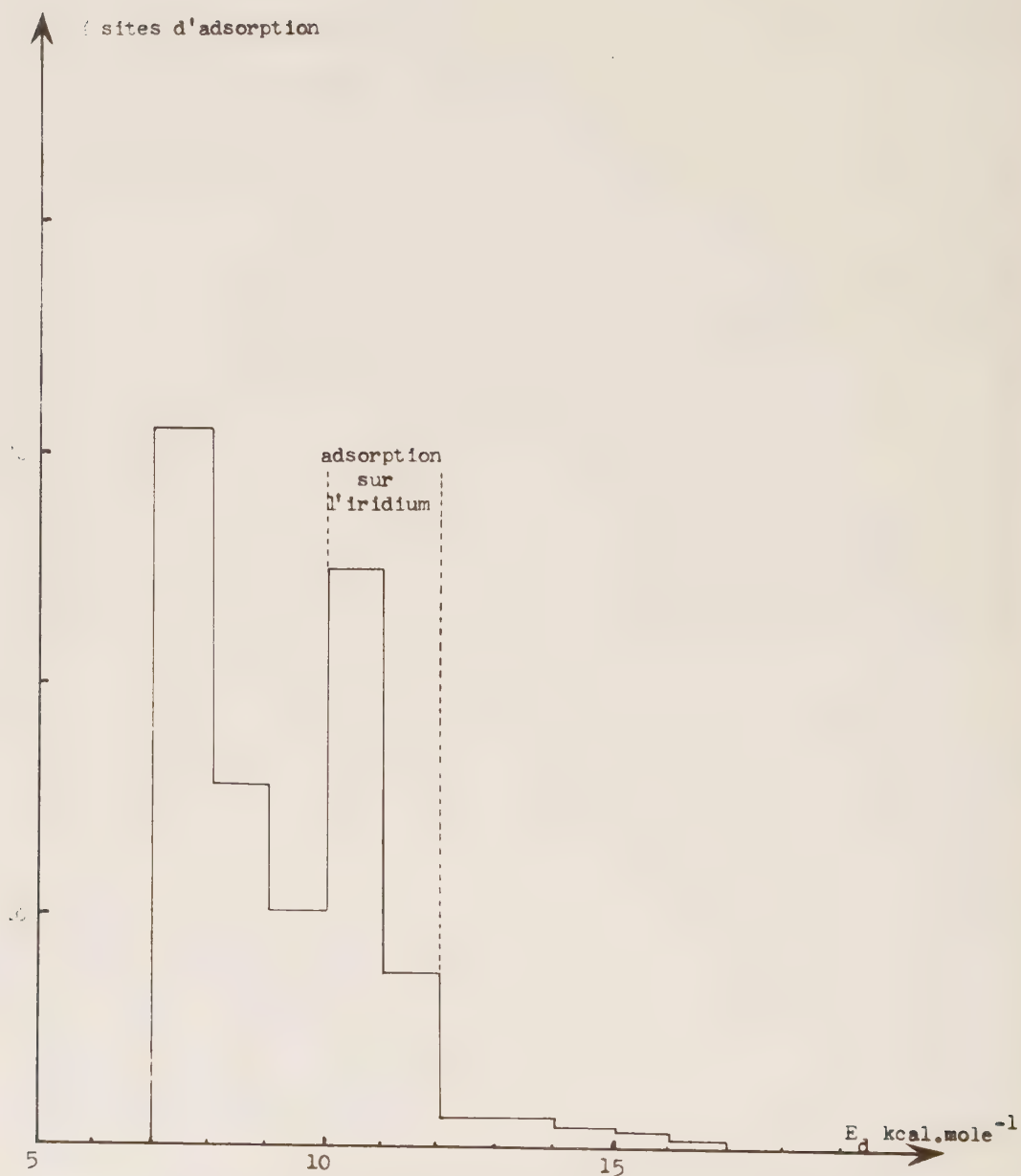


FIGURE 47 - Distribution de l'énergie des sites d'adsorption déduite des courbes de la figure 46.

l'alumine. Dans le cas du catalyseur, l'énergie d'activation correspondant à une désorption à partir du support varie comme pour l'alumine γ , mais l'énergie d'activation relative à une désorption à partir du métal est indépendante du taux de recouvrement. (figure 46).

Nous avons calculé en 7.2.1, d'après les spectres de désorption, qu'environ 80% de l'ammoniac adsorbé sont fixés par le support et 20% par l'iridium. A partir des résultats précédents, nous pouvons tracer une courbe de distribution de l'énergie des sites d'adsorption (figure 47). Il est alors intéressant de comparer cette courbe avec celle que l'on peut calculer par la méthode décrite au chapitre 2 (2.1.2).

L'application de cette méthode nécessite le calcul des vitesses de désorption pour une suite de valeurs discrètes de l'énergie, choisies dans l'intervalle d'énergie considéré. Dans le cas d'une cinétique du premier ordre, ce calcul est effectué grâce à l'équation (19) :

$$(19) \quad \log \frac{V_{dM}}{V_d} = \frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T_M} \right) + \left(\frac{T}{T_M} \right)^2 e^{-E_d/R \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right)} - 1$$

Pour utiliser cette relation, il faut connaître la valeur de T_M correspondant à une énergie donnée. Cette valeur est obtenue par résolution graphique de la relation (7) du chapitre 2.

$$(7) \quad A e^{-E_d/RT_M} = \frac{E_d}{RT_M^2}$$

Posons

$$\begin{cases} y = \frac{E_d}{RT^2} \\ z = A e^{-E_d/RT} \end{cases}$$

Nous construisons ensuite pour différentes valeurs de E_d , les graphiques des fonctions $y(T)$ et $z(T)$, en prenant pour A la valeur déterminée au paragraphe précédent ($A = 1,44 \cdot 10^3 \text{ mm}^{-1}$).

L'intersection des fonctions $y(T)$ et $z(T)$ correspondant à une même valeur de l'énergie donne la valeur de $T = T_M$ (figure 48 - 1).

Le résultat de ce calcul vérifie l'hypothèse émise par REDHEAD (29) indiquant une relation de proportionnalité entre l'énergie et la température (figure 49).

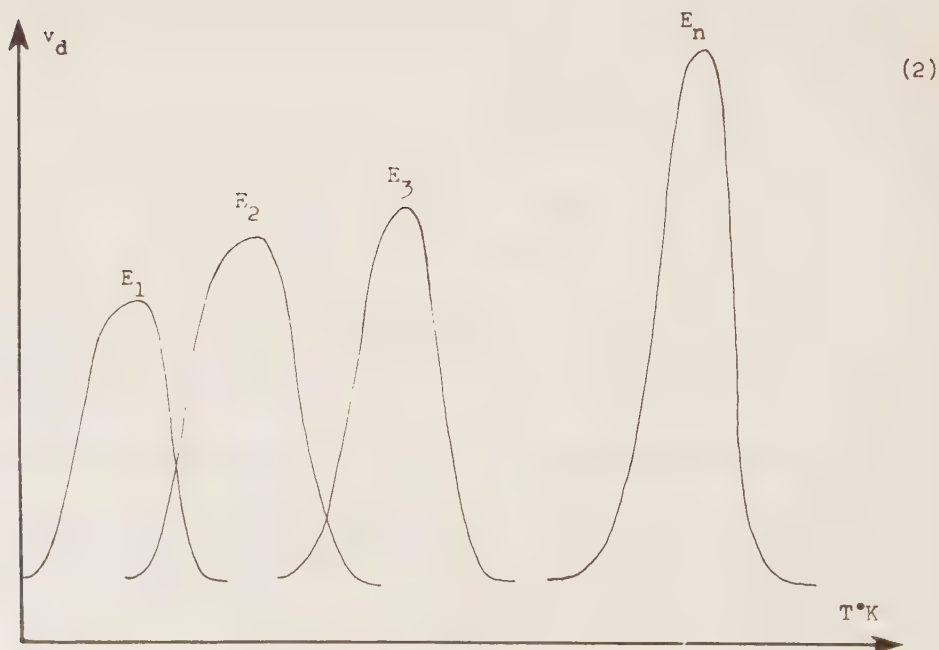
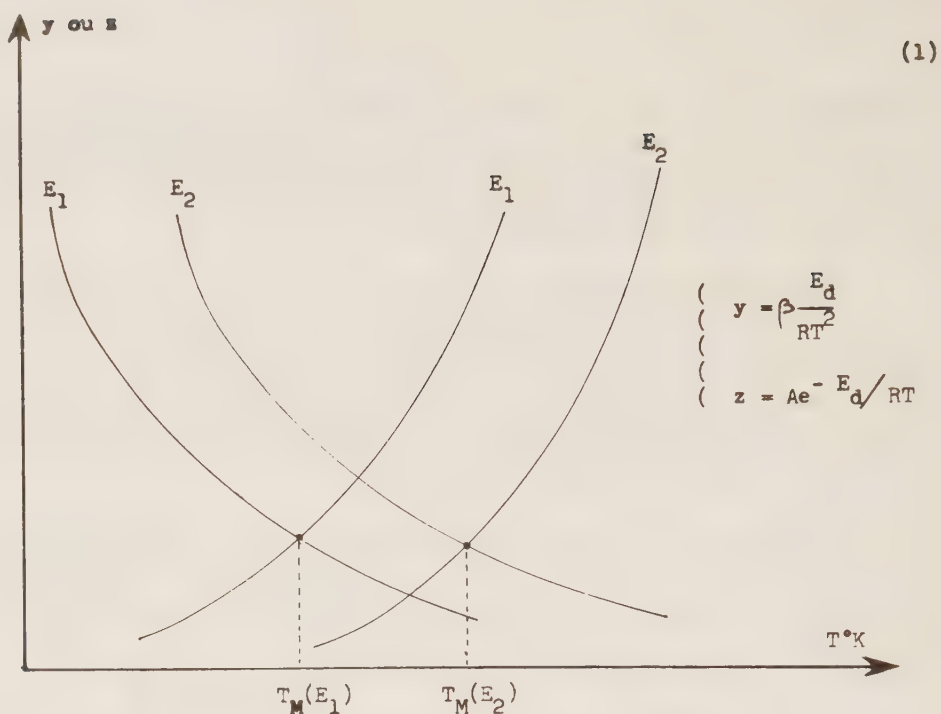


FIGURE 48 - (1) détermination graphique de T_M .

(2) calcul de la vitesse de désorption pour une suite de valeurs discrètes de l'énergie d'activation.

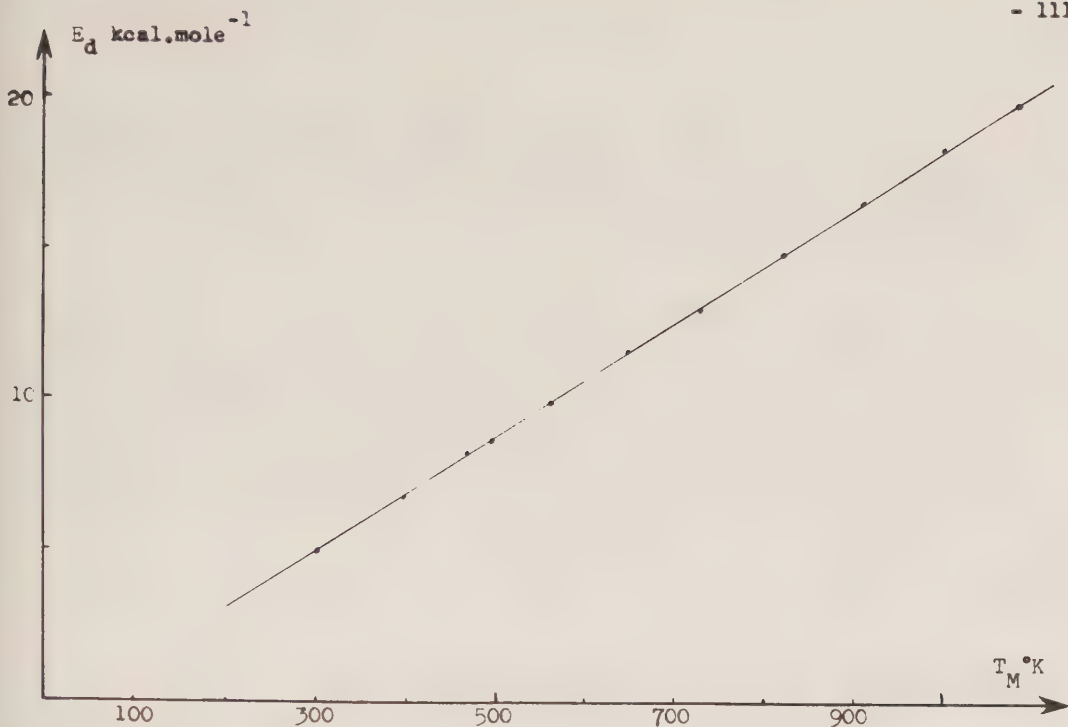


FIGURE 49 - Relation entre T_M et l'énergie d'activation de désorption de l'ammoniac.

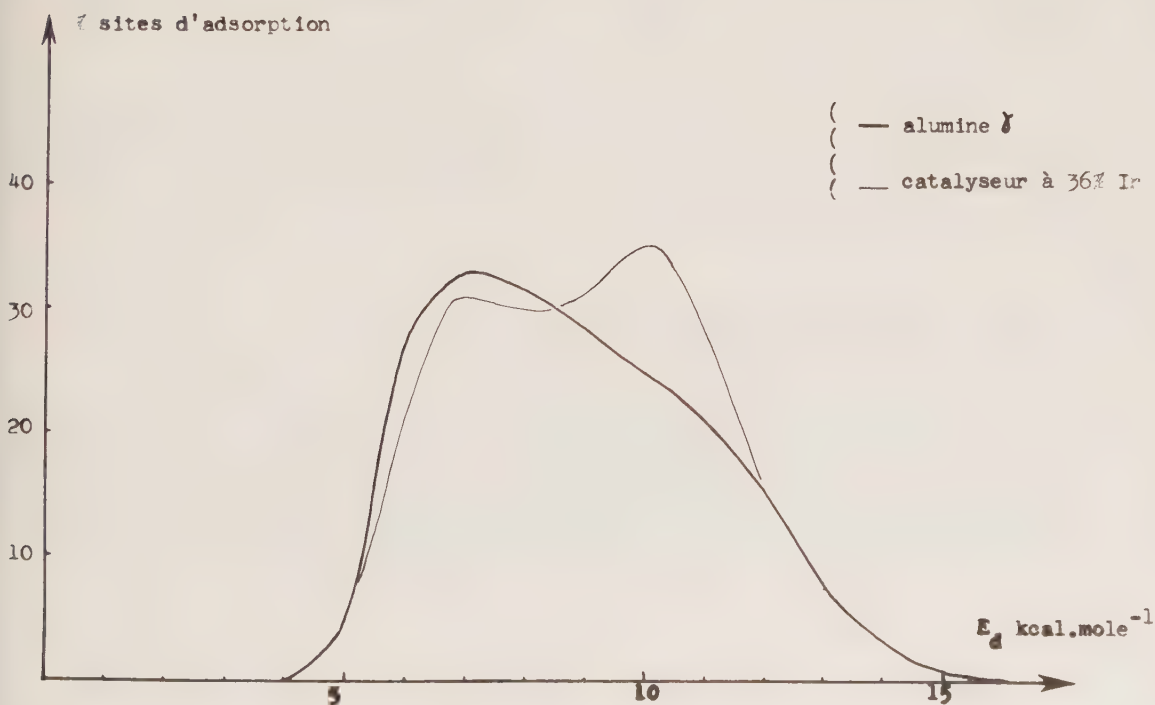


FIGURE 50 - Distribution de l'énergie des sites d'adsorption calculée à partir des spectres de désorption de l'ammoniac.

Les valeurs de T_M en fonction de E étant calculées, il est possible d'obtenir les vitesses de désorption pour différentes valeurs de l'énergie par l'équation (19), puis de les comparer à la vitesse globale mesurée expérimentalement (figure 48 - 2).

Nous avons appliqué cette méthode à l'alumine γ et à un catalyseur à l'iridium déposé sur l'alumine γ , les courbes de distribution de l'énergie des sites d'adsorption ainsi calculées sont données par la figure (50). Elles présentent le même aspect que celles obtenues par étude de la variation de l'énergie d'activation de désorption avec le taux de recouvrement initial de la surface. Cela constitue une vérification des résultats obtenus précédemment.

7.3 Spectroscopie infrarouge de l'ammoniac adsorbé

De nombreux travaux ont montré l'intérêt de la spectroscopie infrarouge pour déterminer le mode d'adsorption de l'ammoniac sur la silice, l'alumine et les catalyseurs silice-alumine. Dans le cas de l'alumine, ceux de PERI (64 - 104), de DUNKEN et FINK (105), de PICHAT, MATHIEU et IMELIK (106) sont les plus intéressants car ils ont défini avec précision le traitement thermique subi par les solides étudiés.

Quatre modes vibratoires de l'ammoniac peuvent être observés, vibration de valence symétrique ν_1 , vibration de valence antisymétrique ν_3 , vibration de déformation symétrique ν_2 et vibration de déformation antisymétrique ν_4 (107) (figure 51 et tableau 9).

Les échantillons de catalyseur sont préparés et activés comme ceux utilisés pour l'étude de l'adsorption de l'hydrogène.

Nous avons signalé au chapitre 4 que la surface de l'alumine réagissait avec l'acide chlorhydrique produit pendant la préparation du catalyseur. Ce résultat nous a conduit à étudier l'adsorption de l'ammoniac, non seulement sur un catalyseur à l'iridium et sur l'alumine "C" de Degussa, mais aussi sur l'alumine "C" chlorée par action du tétrachlorure de carbone ou de l'acide chlorhydrique (81).

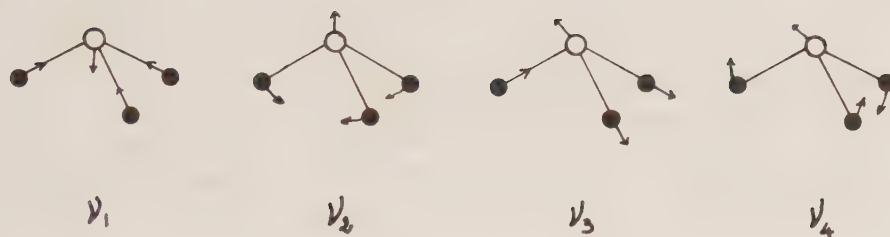


FIGURE 51 - Modes vibratoires de la molécule d'ammoniac.

Entités	Mode vibratoire	Gaz	Adsorbé sur la silice	Adsorbé sur l'alumine (1)	Adsorbé sur l'alumine (2)	Adsorbé sur l'alumine (3)	Adsorbé sur un catalyseur silice-alumine (1)
NH_3	3	3443,9 3443,6	3397	3350	3415	3400	3350
	1	3337,2 3336,2	3320	3265	3370	3355	3280
	4	1627,4 1626,1		1615	1625	1620	1615
	2	968,3 932,5		1270	1260	(4)	
NH_4^+	3	3100-3322					3280
	4	1390-1484					1445

tableau 9 - fréquences des vibrations de l'ammoniac et de l'ion ammonium.

- (1) D'après P. PICHAT, M.V. MATHIEU et B. IMELIK (106)
- (2) D'après H. DUNKEN et P. FINK (105)
- (3) D'après J.B. PERI (64 - 104).
- (4) Les échantillons étudiés sont trop épais pour observer cette bande.

7.3.1 Spectres de l'ammoniac adsorbé

Les pastilles de catalyseur présentent une transmission très faible pour des fréquences supérieures à 3000 cm^{-1} . Nous avons donc observé, de préférence, les vibrations ν_2 et ν_4 de l'ammoniac et ν_4 de l'ion ammonium.

Le spectre enregistré en présence de la phase gazeuse comporte trois bandes d'absorption entre 1700 et 1100 cm^{-1} (figure 52). Leurs fréquences sont de 1615 , 1460 et 1250 cm^{-1} ; elles correspondent aux vibrations ν_4 et NH_3 et NH_4^+ et ν_2 de NH_3 .

Après une désorption d'une heure à la température ambiante, un épaulement se forme à $1260 - 70\text{ cm}^{-1}$ sur la bande ν_2 de l'ammoniac qui apparaît alors à 1220 cm^{-1} .

Si la température de désorption est élevée à 180°C , la bande d'absorption correspondant à l'ion ammonium disparaît. A 250°C , les bandes des vibrations ν_4 et ν_2 de l'ammoniac s'affaiblissent et l'épaulement observé à 1270 cm^{-1} a disparu. A 350°C , il ne reste plus qu'une très faible bande à 1215 cm^{-1} .

Les spectres enregistrés pour l'ammoniac adsorbé sur l'alumine "C" et l'alumine "C" chlorée sont légèrement différents car ils ne présentent pas de dédoublement de la bande correspondant à la vibration ν_2 . Cette bande apparaît vers 1250 cm^{-1} pour l'alumine et 1260 cm^{-1} pour l'alumine chlorée (figure 53). L'évolution du spectre infrarouge avec la température de désorption est identique à celle observée pour le catalyseur.

7.3.2 Attribution des bandes à 1615 , 1460 , 1265 et 1220 cm^{-1}

La bande à 1615 cm^{-1} correspond à l'ammoniac physisorbé ou adsorbé sur les sites acides de Lewis par une liaison de coordination. Elle disparaît à 350°C lorsque la quasi-totalité de l'ammoniac est désorbée. La bande à 1460 cm^{-1} indique la formation d'ions ammonium; elle est plus intense dans le cas du catalyseur car les échantillons ne peuvent être déshydratés à une température supérieure à 400°C . Cependant, cette bande ne peut être attribuée à une adsorption de l'ammoniac sur des sites acides de Brønstedt car elle disparaît à 180°C (105 - 106).

Pour l'alumine "C" et l'alumine "C" chlorée, le maximum d'absorption à 1260 cm^{-1} révèle la présence de molécules d'ammoniac fortement coordonnées

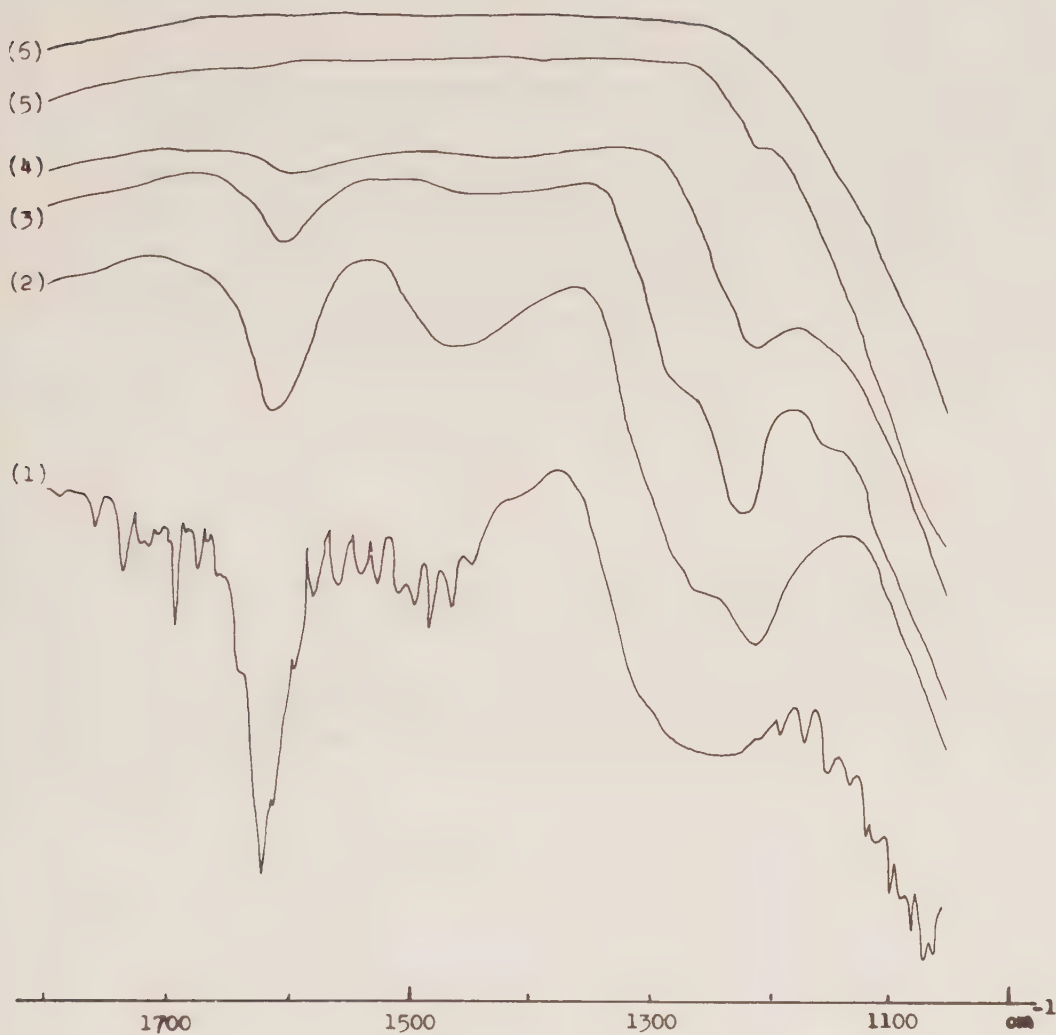


FIGURE 52 - Spectre infrarouge de l'ammoniac adsorbé par un catalyseur à l'iridium déposé sur l'alumine.

- (1) - 60 torr NH_3
- (2) - 1 heure 10^{-5} , température ambiante.
- (3) - id°, 180°C.
- (4) - id°, 250°C.
- (5) - id°, 350°C.
- (6) - désorption 2 heures 10^{-5} 450°C.



FIGURE 53 - Spectre infrarouge de l'ammoniac adsorbé sur l'alumine, l'alumine chlorée et le catalyseur

- (1) - fond continu de l'alumine .
- (2) - alumine, après désorption 1 heure à 25°C sous 10^{-5} torr.
- (3a) - alumine chlorée,
- (3b) - id° , après désorption 1 heure à 180°C sous 10^{-5} torr.
- (4) - catalyseur, après désorption 1 heure à 25°C sous 10^{-5} torr.

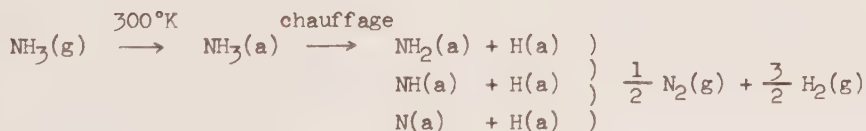
(105 - 106). En effet, le mode vibratoire ν_2 est fortement déplacé vers les plus hautes fréquences lorsque l'ammoniac intervient comme coordinaat dans les complexes métalliques (108). Dans le cas du catalyseur, cette bande est accompagnée d'un maximum d'absorption plus intense à 1220 cm⁻¹ que nous attribuons à la vibration ν_2 de l'ammoniac lié par coordination à un atome d'iridium superficiel. Pour faire disparaître cette entité adsorbée, il est nécessaire de chauffer l'échantillon sous vide jusqu'à 350 - 400°C. Cette température correspond aux conditions d'élimination de l'ammoniac adsorbé sur l'iridium, déterminées par thermodésorption.

7.4 Conclusion

La désorption simultanée de l'ammoniac et de ses produits de décomposition implique l'existence d'une chimisorption dissociante de l'ammoniac sur l'iridium (50). Cependant, la présence d'ammoniac non dissocié d'une part, et la spectroscopie infrarouge d'autre part, montrent que la première étape de l'adsorption est l'établissement d'une liaison de coordination entre le métal et l'azote de l'ammoniac.

Les sites d'adsorption mis en jeu dans ce processus sont les sites de type S₂ qui résultent de la formation d'un complexe superficiel de l'iridium. Lorsque le catalyseur est mis en présence d'un mélange d'hydrogène et d'ammoniac, il se produit une adsorption compétitive. Si la température augmente, l'ammoniac peut migrer sur l'iridium métallique et se décomposer en azote et en hydrogène.

La réaction pourrait alors être représentée par le schéma proposé par BOND (5) :



Les courbes de distribution de l'énergie des sites d'adsorption pour l'alumine γ concordent avec les résultats de différents auteurs (16 - 20 - 61 - 62 - 64 - 65). Elles sont constituées de deux parties, la première, lorsque le taux de recouvrement est inférieur à 0,1 présente une décroissance rapide de l'énergie et correspond à la saturation des sites acides de Lewis de la surface. Pour la seconde, lorsque le taux de recouvrement est compris entre 0,1 et 1, la décroissance, beaucoup plus lente, correspond vraisemblablement à une interaction entre les molécules adsorbées. Pour $\sigma = 1$, la chaleur d'adsorption est d'ailleurs proche de la chaleur de liquéfaction. Contrairement à KERKOVIAN et STEINER (66), nous n'avons pas observé de minimum dans la courbe de distribution de l'énergie.

D'après les travaux de PERI (64), effectués par spectroscopie infrarouge, l'ammoniac est fortement adsorbé à la température ambiante et ce mode d'adsorption résulte d'une réaction acide-base entre l'ammoniac et les sites acides de Lewis de la surface.

Nous avons vu que 10% de l'ammoniac adsorbé le sont par ce type de sites. La quantité d'ammoniac adsorbée à 25°C étant de $4,6 \cdot 10^{13}$ molécules par cm^2 pour l'alumine γ et de $6,2 \cdot 10^{13}$ molécules par cm^2 pour l'alumine du catalyseur, la concentration en sites acides de Lewis sera de $4,6 \cdot 10^{12}$ sites par cm^2 pour l'alumine et de $6,2 \cdot 10^{12}$ sites par cm^2 pour l'alumine du catalyseur.

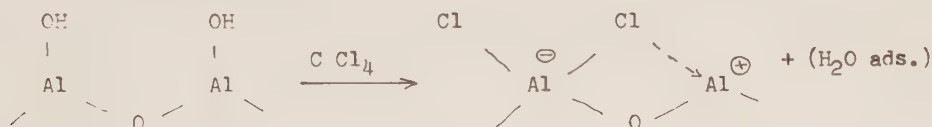
	V NH_3 adsorbé à 25°C cm^3/g	V adsorbé par l'alumine	Surface de l'alumine	Nombre de molé- cules adsorbées par cm^2	Nombre de sites acides de Lewis par cm^2
Al_2O_3	2,9	2,9	$170 \text{ m}^2/\text{g}$	$4,6 \cdot 10^{13}$	$4,6 \cdot 10^{12}$
Catalyseur 36% Ir	1,6	1,3	$55 \text{ m}^2/\text{g}$	$6,2 \cdot 10^{13}$	$6,2 \cdot 10^{12}$

tableau 10 : concentration en sites acides de Lewis pour l'alumine et l'alumine du catalyseur.

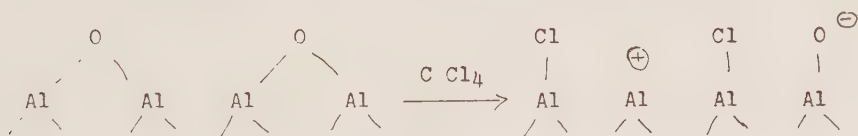
Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles généralement calculées, qui s'échelonnent entre 10^{14} et $8 \cdot 10^{12}$ sites par cm^2 suivant les auteurs (63).

L'alumine du catalyseur adsorbe plus d'ammoniac que l'alumine γ pure. L'augmentation de l'acidité résulte vraisemblablement de la chloration superficielle de l'alumine pendant la préparation du catalyseur.

Cette réaction conduit à des aluminas présentant un caractère acide plus marqué (73 - 81 - 82 - 109). D'après GOBLE et LAWRENCE, cette plus grande acidité provient de la stabilisation des sites acides de Lewis par le chlore :



BASSET, MATHIEU et PRETTE (81) pensent, quant à eux, qu'apparaissent des atomes d'aluminium bicoordinés, créant des sites acides de Lewis très forts.



8 - ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'HYDRAZINE

Les catalyseurs étudiés présentent une très grande activité dans la réaction de décomposition de l'hydrazine gazeuse ou liquide. L'hydrazine est décomposée totalement en hydrogène, azote et ammoniac dès son adsorption à la température ambiante. Les spectres de désorption et les spectres infrarouges enregistrés après l'adsorption devraient donc correspondre à la superposition des spectres de l'ammoniac et de l'hydrogène.

8.1 Thermodésorption

L'hydrazine utilisée contient 94% d'hydrazine anhydre, 5% d'eau et environ 1% d'ammoniac. Elle est introduite avec une seringue Hamilton dans le circuit du gaz vecteur par l'intermédiaire d'un injecteur chauffé à 110°C. La quantité injectée pour chaque expérience est de 30 μ l.

L'analyse chromatographique des produits élués après l'introduction de l'hydrazine ne révèle que la présence d'hydrogène, d'azote, d'ammoniac et d'eau. Elle démontre ainsi que l'hydrazine est totalement décomposée au contact du catalyseur.

Après l'élimination de toutes les entités adsorbées réversiblement, le spectre de désorption est enregistré dans les mêmes conditions que pour l'ammoniac (figure 54). L'analyse chromatographique permet d'extraire du spectre global de désorption, le spectre de désorption des différents produits de décomposition.

La désorption de l'eau et de l'ammoniac est identique à celle que nous avons observée précédemment. Par contre, le spectre de désorption de l'hydrogène diffère de celui qui a été présenté au chapitre 5. Le pic de désorption produit par l'hydrogène adsorbé sur les sites de type S_2 disparaît, alors qu'un maximum supplémentaire apparaît à 320°C. Il est engendré, soit par la décomposition de l'ammoniac adsorbé sur le métal (7.2.1), soit par celle de l'hydrazine adsorbée sur l'alumine. Le pic correspondant à l'hydrogène adsorbé le plus fortement sur l'iridium apparaît normalement vers 600°C.

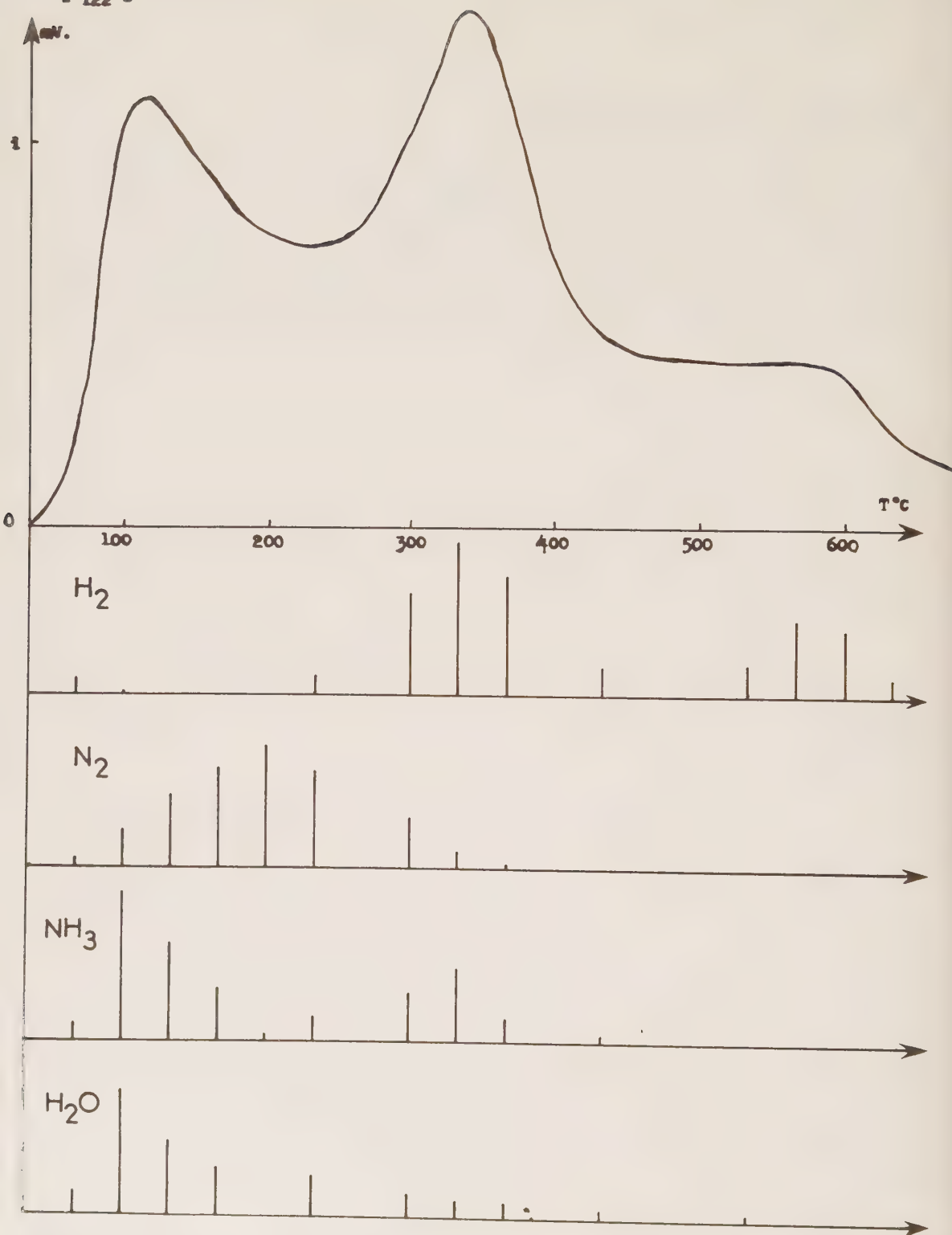


FIGURE 54 - Spectre de désorption enregistré après adsorption d'hydrazine sur un catalyseur à 36% Ir. Analyse chromatographique des gaz désorbés.

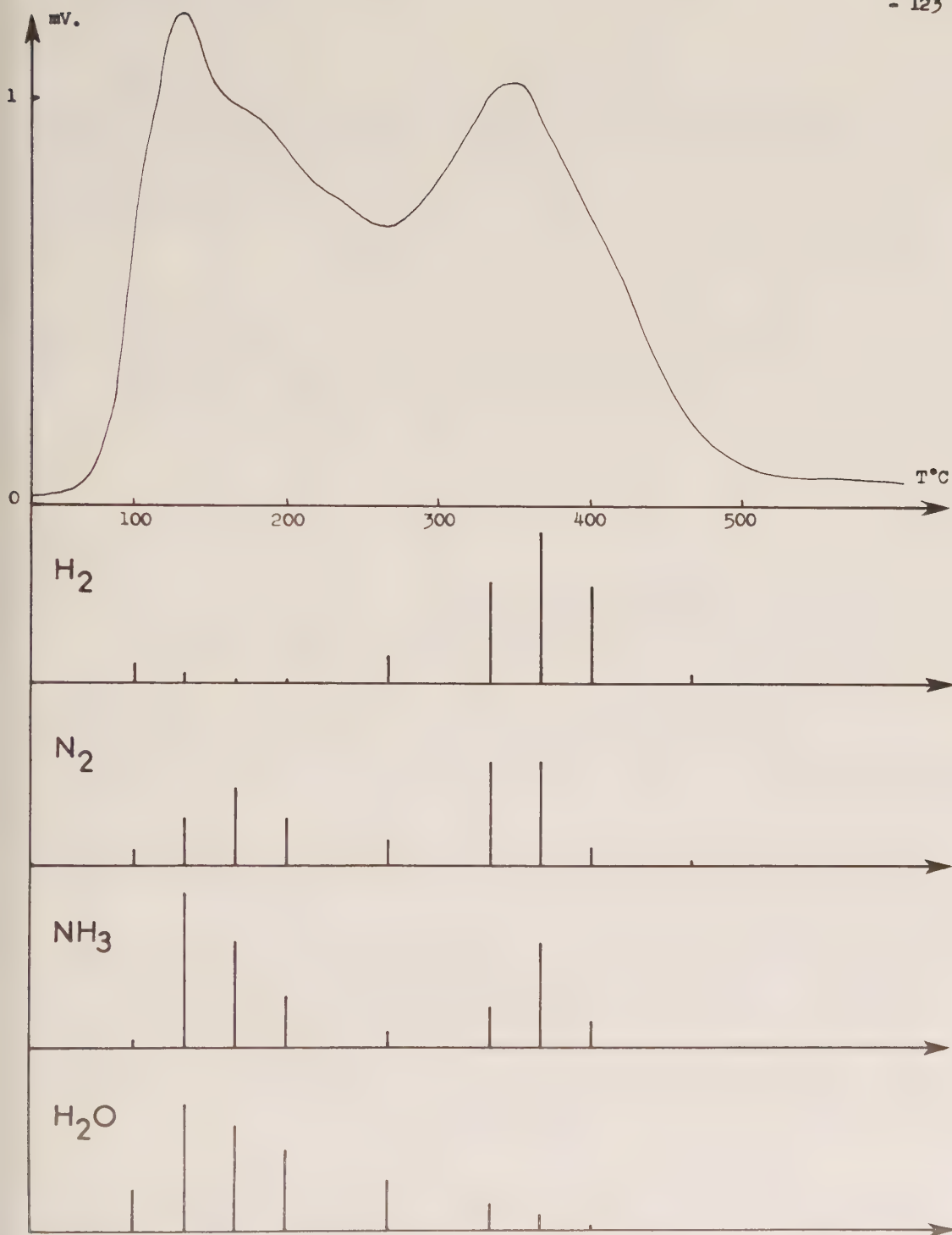


FIGURE 55 - Spectre de désorption enregistré après adsorption d'hydrazine sur l'alumine .
Analyse chromatographique des gaz désorbés.

Enfin, cette expérience permet d'observer la désorption de l'azote car les atomes d'azote restent chimisorbés sur le métal après la décomposition de la molécule d'hydrazine. Le spectre ne comporte qu'un seul pic entre 200 et 250°C; il correspond à une énergie d'activation de désorption de 14 kcal mole⁻¹ et il est symétrique par rapport à son sommet. La désorption obéit à une cinétique du second ordre; l'azote est donc adsorbé sous forme atomique.

Aucune désorption d'hydrazine n'est décelée après adsorption sur l'alumine γ . L'ammoniac et l'eau sont d'abord éliminés de la surface, puis, entre 250 et 300°C, l'hydrazine adsorbée sur l'alumine se décompose. L'analyse des produits désorbés par chromatographie en phase gazeuse révèle alors la présence d'hydrogène, d'azote et d'ammoniac (figure 55).

8.2 Spectre infrarouge de l'hydrazine adsorbée

La spectroscopie infrarouge de l'hydrazine en phase vapeur a fait l'objet de plusieurs mémoires (110 - 111).

Les fréquences des maximums d'absorption correspondant aux différents modes vibratoires ont été répertoriées par GUIGERE et LIU (III) (figure 56 et tableau 11).

Ainsi que pour l'ammoniac, nous avons plus particulièrement étudié le spectre infrarouge de l'hydrazine adsorbée entre 2000 et 1000 cm⁻¹.

L'hydrazine a été adsorbée sous une pression de 10 torr à la température ambiante. Le spectre enregistré en présence de la phase gazeuse présente quatre bandes d'absorption à 1665, 1620, 1460 et 1270 cm⁻¹. L'évacuation de la cellule à la même température provoque une diminution de l'intensité de chacune de ces bandes. Après désorption à 180°C pendant 1 heure, le spectre est identique à celui que nous avons observé pour l'ammoniac adsorbé (figure 57).

La bande à 1665 cm⁻¹ est attribuée à la vibration ν_{10} de l'hydrazine non décomposée, adsorbée par l'alumine. Le maximum d'absorption à 1460 cm⁻¹ correspond

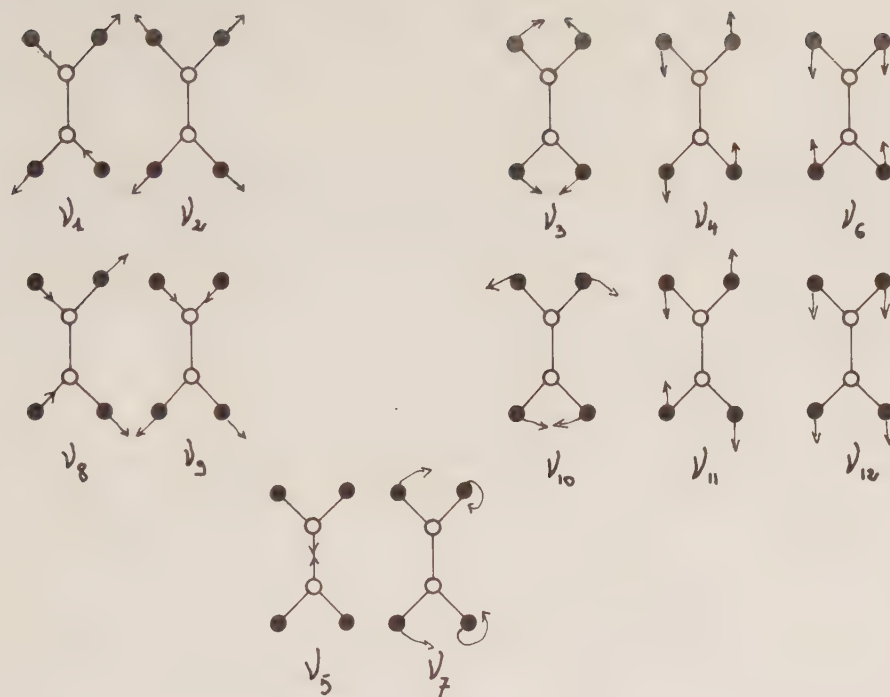


FIGURE 56 - Modes vibratoires de la molécule d'hydrazine.

Mode vibratoire	ν_6	ν_{12}	ν_4	ν_{11}	ν_3	ν_{10}	$\nu_4 + \nu_{12}$	$\nu_7 + \nu_6$	$\nu_{10} + \nu_{12}$	ν_1	ν_8
fréquences cm^{-1}	780	933 966	1098	1275	1493	1587 1628	2000	2250	2526	3280 3314	3350

tableau 11 : fréquences des vibrations de l'hydrazine gazeuse entre 600 et 2000 cm^{-1} .

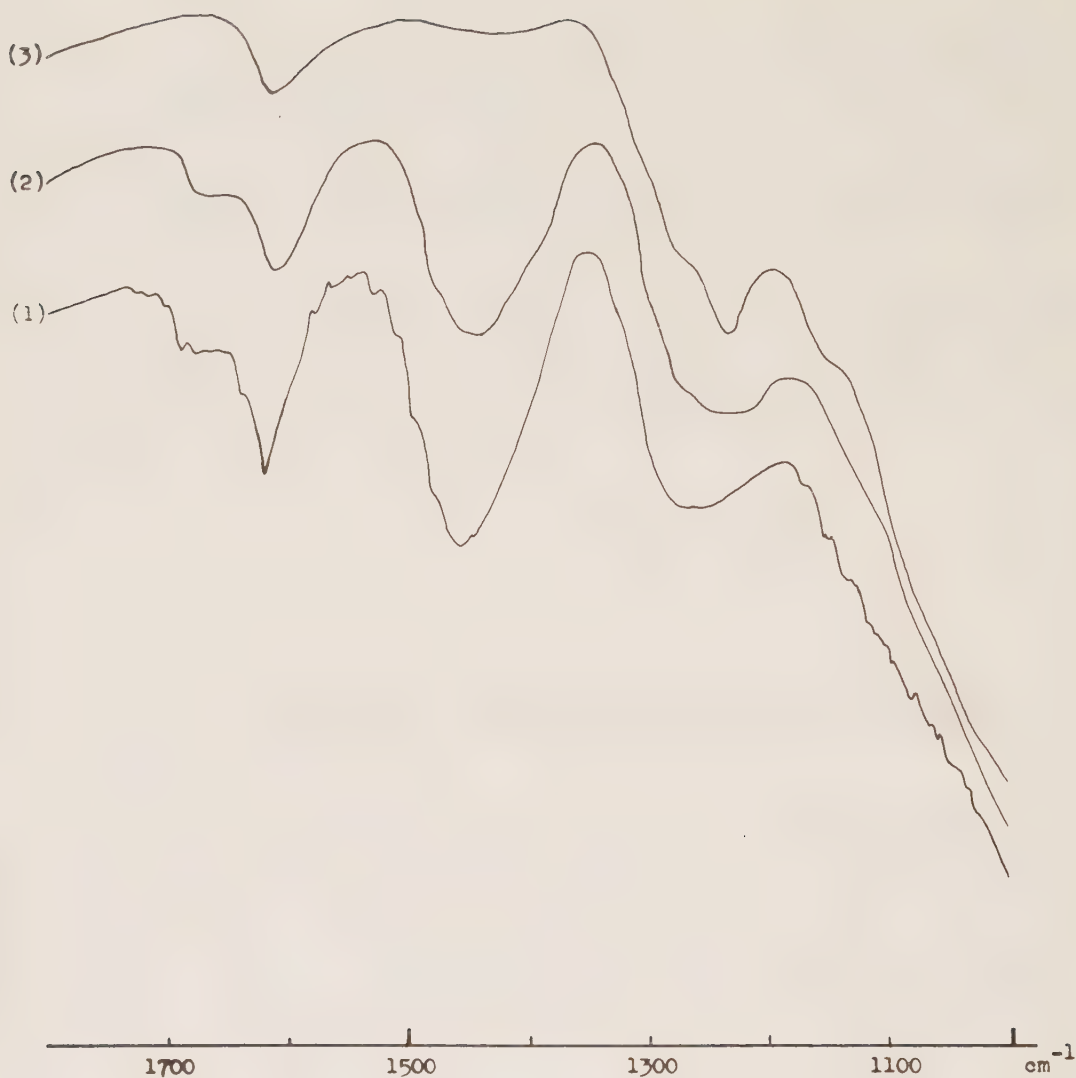


FIGURE 57 - Spectre infrarouge de l'hydrazine adsorbée sur un catalyseur à l'iridium déposé sur l'alumine.

- (1) - en présence de 10 torr d'hydrazine à 25°C.
- (2) - après désorption 1 heure à 25°C sous 10^{-5} torr.
- (3) - id° à 180°C sous 10^{-5} torr.

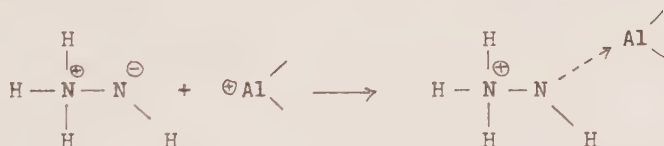
au mode vibratoire ν_4 des ions ammonium formés par action de l'eau contenue dans l'hydrazine sur l'ammoniac produit lors de sa décomposition. La bande à 1270 cm^{-1} provient de la superposition des maximums d'absorption correspondant à la vibration ν_2 de l'ammoniac et ν_{11} de l'hydrazine.

Aucune bande due aux liaisons Ir-H ou Ir-N n'a pu être observée.

8.3 Conclusion

La désorption des entités demeurant adsorbées après décomposition de l'hydrazine révèle la présence d'azote adsorbé sous forme atomique sur l'iridium. Ce résultat confirme que la première étape de la réaction est l'établissement d'une liaison entre les atomes d'azote de la molécule d'hydrazine et les orbitales d incomplètes de l'iridium. En examinant le problème de l'adsorption de l'hydrazine du point de vue géométrique, on remarque de plus que la molécule ne peut s'adsorber sur l'iridium sans rupture de la liaison N-N. En effet, deux atomes d'iridium voisins sont séparés par $2,70\text{ \AA}$ alors que la distance interatomique N-N est de $1,5\text{ \AA}$.

Sur l'alumine, l'adsorption se fait sur les sites acides de Lewis et la molécule d'hydrazine peut s'adsorber sous la forme mésomère $\ominus\text{NH} - \text{NH}_3^+$ sans dissociation



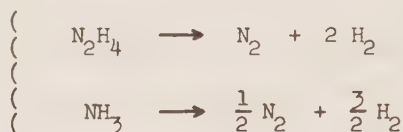
D'autre part, les expériences de thermodésorption et de spectroscopie infrarouge ont montré qu'après adsorption et décomposition de l'hydrazine, sur le catalyseur à 300°K , l'hydrogène n'est adsorbé que sur les sites de type S_3 qui correspondent à une adsorption irréversible forte. La non-adsorption de l'hydrogène sur les sites de type S_2 permet de formuler les deux remarques suivantes :

1° La décomposition de l'hydrazine à la température ambiante s'effectue préférentiellement suivant la réaction



La quantité d'hydrogène produite par la réaction $N_2H_4 \longrightarrow N_2 + 2 H_2$ est très faible et l'adsorption n'a lieu que sur les sites de grande énergie. Ce résultat confirmerait les conclusions que SAYER (112) a déduites d'une étude sur la cinétique de décomposition de l'hydrazine, dans laquelle il a démontré qu'à 22°C, en présence d'un catalyseur à l'iridium déposé sur l'alumine, les produits de la réaction sont uniquement l'azote et l'ammoniac.

Une élévation de la température favorise la décomposition en azote et en hydrogène et provoque la décomposition de l'ammoniac adsorbé :



2° La première étape de la décomposition serait la formation d'une liaison de coordination entre le doublet libre de l'azote de la molécule d'hydrazine et les atomes d'iridium des sites de types S_2 , qui ne seraient plus disponibles pour adsorber l'hydrogène.

9 - RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons préparé un catalyseur capable de décomposer l'hydrazine en phase gazeuse ou liquide. Ce catalyseur contient de 20 à 40% d'iridium en poids déposé sur l'alumine γ .

La surface spécifique des échantillons étudiés est comprise entre 100 et 150 m^2/g ; la surface métallique entre 40 et 90 m^2/g . La forte concentration métallique ne s'oppose pas à l'obtention d'une grande dispersion de l'iridium sur le support, ainsi que l'on peut le vérifier par microscopie électronique.

L'analyse chimique des catalyseurs montre que l'alumine réagit avec l'acide chlorhydrique formé pendant la préparation du catalyseur. La quantité de chlore fixé varie de 1 à 4% en poids.

L'examen de la structure de ces catalyseurs par voie chimique et diffraction des rayons X indique qu'une fraction de l'iridium déposé est engagé dans un complexe superficiel. Ce complexe résulte d'une interaction électronique entre l'iridium et l'alumine; il coexiste avec une phase métallique de l'iridium, constituée de cristallites dont la taille peut atteindre quelques microns.

Le catalyseur, conservé au contact de l'air, chimisorbe l'oxygène à la température ambiante; le chauffage de l'échantillon provoque la transformation de l'oxyde superficiel en oxyde tétravalent IrO_2 .

L'étude de l'adsorption de l'hydrogène met en évidence trois adsorptions dissociantes à la température ambiante. La première correspond à une adsorption réversible, les deux autres à des adsorptions irréversibles.

L'adsorption réversible à 300°K correspond à une adsorption de type r (93); il s'établit une liaison $Ir-H$ covalente ayant un caractère ionique partiel de type hydrure. Cette adsorption a lieu sur des sites que nous avons désignés par S_1 .

Les deux adsorptions irréversibles s'effectuent sur des sites désignés par S_2 et S_3 . Dans le cas des sites de type S_2 , dont l'existence est liée à une interaction électronique entre l'iridium et l'alumine et pour lesquels l'énergie

d'activation de désorption est de $10,5 \text{ kcal mole}^{-1}$, l'iridium possède un degré d'oxydation non nul. L'hydrogène s'adsorbe alors en établissant une liaison $\text{Ir}^+ - \text{H}^-$, de même nature que dans le cas des sites de type S_1 , mais possédant un caractère ionique plus prononcé.

L'adsorption irréversible sur les sites S_3 est une adsorption de type s (93); l'atome d'hydrogène se dissocie en un proton et un électron qui passe dans la bande de conduction. Elle correspond à une énergie d'activation de désorption de $25 \text{ kcal mole}^{-1}$ et elle n'apparaît que lorsqu'il existe une phase métallique.

Les deux premières adsorptions ont pu être observées par spectroscopie infrarouge, les deux dernières par thermodésorption.

Les catalyseurs étudiés ne chimisorbent pas l'azote.

L'ammoniac est adsorbé par l'alumine et par le métal; l'adsorption sur l'iridium s'effectue sur les sites de type S_2 . L'énergie d'activation de désorption est de $7,1 \text{ kcal mole}^{-1}$ pour le support et de $10,7 \text{ kcal mole}^{-1}$ pour l'iridium. La valeur du facteur préexponentiel est de $1,44 \cdot 10^3 \text{ mn}^{-1}$.

La variation de l'énergie d'activation de désorption avec le taux de recouvrement initial de la surface a été étudiée pour l'alumine γ et le catalyseur. Pour l'alumine, l'énergie d'activation augmente suivant une loi exponentielle lorsque le taux de recouvrement diminue. Dans le cas du catalyseur, l'énergie d'activation correspondant à une désorption à partir du support varie comme pour l'alumine, mais pour une désorption à partir du métal, elle est indépendante du taux de recouvrement.

Le spectre infrarouge de l'ammoniac adsorbé sur le catalyseur comporte, outre les bandes d'absorption caractéristiques de l'ammoniac adsorbé sur l'alumine, une bande à 1220 cm^{-1} qui peut être attribuée à l'ammoniac lié par une liaison de coordination à l'iridium des sites de type S_2 .

Le spectre de désorption enregistré après adsorption et décomposition de l'hydrazine, permet l'observation d'un nouveau pic de désorption qui est attribué à l'azote resté adsorbé sur l'iridium. Il correspond à une énergie d'activation de

désorption de 14 kcal mole⁻¹ et confirme que la première étape de la décomposition est l'établissement d'une liaison entre les atomes d'azote de la molécule d'hydrazine et les orbitales d incomplètes du métal.

L'adsorption de l'hydrazine sur l'iridium entraîne la rupture de la liaison N-N. Il apparaît de plus qu'à 300°K, la réaction s'effectue préférentiellement suivant la réaction



Une élévation de la température favorise la décomposition en azote et en hydrogène et provoque la décomposition de l'ammoniac adsorbé.

En conclusion, cette étude a permis la mise en évidence d'une forte interaction entre l'iridium et l'alumine. Le complexe superficiel qui résulte de cette interaction stabilise la phase active en évitant le frittage des cristallites d'iridium à haute température et augmente l'activité du catalyseur en modifiant la composition chimique de cette phase active. Ces résultats confirment donc que le support d'un catalyseur peut se combiner avec la phase active et agir comme promoteur textural et structural.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - G.S. SUTHERLAND et M.E. MAES - J. of Spacecraft and Rockets (1966), 8, 1153-65.
- (2) - L.F. AUDRIETH - The Chemistry of Hydrazine - J. Wiley and Son Ed. N.Y.
- (3) - I.J. EBERSTEIN et I. GLASSMAN - Liquid Rockets and Propellants - Princeton University (New-Jersey).
- (4) - J.E. GERMAIN - Catalyse Hétérogène - Monographies Dunod.
- (5) - G.C. BOND - Catalysis by Metals - Academic Press.
- (6) - P.H. EMMETT - New Approaches to the Study of Catalysis, (1962), Phi, Lambda, Upsilon - Pennsylvania University.
- (7) - A.P. HAVEL, E.A. HAUSMAN, W.W. TANAKA - Engelhard Industries - Brevet n° 1.249.853, PV n° 807.574, dem. 15-X-59, dep. 28-XI-60.
- (8) - S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER - J.A.C.S. (1938), 60, 309.
- (9) - B. CLAUDEL - La Catalyse au laboratoire et dans l'industrie 1967 - Masson Ed.
- (10) - G.K. BORESKOV, A.P. KARNAUKOV, Zh. Fiz. Khim. 26 (12), 1814 (1952).
- (11) - L. SPENADEL, M. BOUDART - J. Phys. Chem. (1960) 64, 204.
- (12) - J.E. GERMAIN, M. OSTYN, J.P. BEAUFILS - J. Chim. Phys. (1964), 61, 686.
- (13) - T.A. DORLING, R.L. MOSS - J. of Cat. (1967), 8, 378.
- (14) - J.C. YATES, J.H. SINFELT - J. of Cat. (1967), 8, 348.
- (15) - J. AMIEL - Conférence aux Journées d'Etude sur les Solides finement divisés, Saclay, sept. 1967.
- (16) - Y. AMENOMIYA, R.J. CVETANOVIC - Adv. in Cat. (1967), 17, 103.
- (17) - d° - J. Phys. Chem. (1963), 67, 144.
- (18) - d° - d° (1963), 67, 2705.
- (19) - d° - d° (1963), 67, 2046.
- (20) - Y. AMENOMIYA, J.H.B. CHENIER, R.J. CVETANOVIC - J. Phys. Chem. (1964), 68, 52.
- (21) - J.P. CONTOUR, R. PRUD'HOMME - Bull. Soc. Chim. (1969), 8, 2693.
- (22) - R.P. EISCHENS, W.A. PLISKIN - Adv. in Cat. (1958), 10, 1.

- (23) - F. BOZON-VERDURAZ - J. of Cat. (à paraître).
- (24) - G. EHRLICH - J. Appl. Phys. (1961), 32, 4.
- (25) - G. EHRLICH - Adv. in Cat. (1963), 14, 271.
- (26) - A.W. SMITH, S. ARANOFF - J. Phys. Chem. (1958), 62, 684.
- (27) - V.J. MIMEAULT, R.S. HANSEN - J. Chem. Phys. (1966), 45 (6), 2240.
- (28) - G. CARTER - Vacuum (1962), 12, 245.
- (29) - P.A. REDHEAD - Vacuum (1962), 12, 203.
- (30) - R. PRUD'HOMME - 2ème thèse, Paris (1969).
- (31) - F. URBACH - Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. Kl Abt II, (1930), 139, 363.
- (32) - W.A. GRANT, G. CARTER - Vacuum (1965), 15, 13.
- (33) - G. CARTER, K. ERENTS, W.A. GRANT - Vacuum (1965), 15, 529.
- (34) - P.H. EMMETT - Catalysis, tome I, page 247.
- (35) - J.J.F. SHOLTEN, A. Van MONTFORT - J. of Cat. (1962), 1, 85.
- (36) - P.YU. BUTYAGIN, S. YU ELOVICH - Zh. Fiz. Khim. (1952), 26 (5), 692..
- (37) - V.S. BORONIN, V.S. NIKULINA, O.M. POLTORAK - Zh. Fiz. Khim. (1952), 26 (5), 1174.
- (38) - J.P. CONTOUR, G. PANNETIER - (CNES) Fr 1544 770, Appl. 25, sept. 1967.
- (39) - M.J.D. LOW, H.A. TAYLOR - Can. J. Chem. (1959), 37, 915.
- (40) - G.A. MILLS, S. WEILER, E.B. CORNELIUS - 2ème Congrès Cat. Paris 1960, 2, 2221.
- (41) - F. FIGUERAS-ROCA, L. de MOURGUES, Y. TRAMBOUZE - J. of G. Chrom. (1968), 6, 161.
- (42) - A.J. de ROSSET, C.G. FINGSTROM, C.J. ADAMS - J. of Cat. (1962), 1, 235.
- (43) - H.L. GRUBER - J. Phys. Chem. (1962), 66 (1), 48.
- (44) - J.E. BENSON, M. BOUDART - J. of Cat. (1965), 4, 704.
- (45) - R.L. MOSS - Plat. Met. Rew. (1967), 11 (4), 141.
- (46) - C.R. ADAMS, H.A. BENESIS, R.H. CURTIS, R.G. MEISHENHEIMER - J. of Cat. (1962), 1, 336.
- (47) - P.C. ABEN - J. of Cat. (1968), 10 (3), 224.
- (48) - C.S. BROOKS, G.L.M. CHRISTOPHER - J. of Cat. (1968), 10 (3), 211.

- (49) - J. HORIUTI, K. MIYAHARA, I. TOYOSHIMA - J. Res. Inst. Cat. Hokkaido Univ. (1966), 11 (1), 59.
- (50) - D.O. HAYWARD, B.M.W. TRAPNELL - Chemisorption (2ème ed.), Butterworths (London).
- (51) - L.H. LITTLE - Infrared Spectra of Adsorbed Species (1966), page 180, Academic Press.
- (52) - M.R. BASILA - Applied Spectroscopy Reviews (1968), 1, 289, M. DEKKER Inc.
- (53) - G. ARMAND, J. LAPUJOLADE - Surface Sci. (1967), 6 (3), 345.
- (54) - d° - C.R. Acad. Sci. (1966), C.262 (26), 1817.
- (55) - R.P. EISCHEMS, W.A. PLISKIN - Z. Physik. Chem. (1960), 24, 11.
- (56) - D.D. ELEY, D.M. MORAN, C.H. ROCHESTER - Trans. Far. Soc. (1968), 64 (8), 2168.
- (57) - W.H. SMITH, H.C. ECKSTROM, F. BÖR - J. Phys. Chem. (1968), 72 (1), 369.
- (58) - L. VASKA, D.L. CATONE - J.A.C.S. (1966), 88 (22), 5324.
- (59) - L. VASKA - J.A.C.S. (1966), 88 (22), 5325.
- (60) - P. LENFANT - Colloque sur les Solides finement divisés, Saclay, sept. 1967.
- (61) - R.T. BARTH, R.N. PINCHOK - J. Phys. Chem. (1964), 68, 655.
- (62) - R.T. BARTH - Anal. Chem. (1961), 33, 1080.
- (63) - F.S. STONE, L. WHALLEY - J. of Cat. (1967), 8, 173.
- (64) - J.B. PERI - J. Phys. Chem. (1965), 69, 231.
- (65) - A. CLARK, V.C.F. HOLM, D.M. BLACKBURN - J. of Cat. (1963), 2, 21.
- (66) - V. KEVORKIAN, R.O. STEINER - J. Phys. Chem. (1963), 67, 545.
- (67) - A.L. JAUMOTTE - Sciences et Techniques (1967), 6, 37.
- (68) - M. PRETTRE - J. Chim. Phys. (1954), 51, 409.
- (69) - M. BOUDART, A. ALDAG, L.D. PTAK, J.E. BENSON - J. Catalysis (1966), 6, 92.
- (70) - d° - J. Catalysis (1968), 11, 33.
- (71) - Y. BARBAUX, B. ROGER, J.P. BEAUFILS, J.E. GERMAIN - Communication au 2ème Colloque Franco-Polonais sur la Catalyse, Poitiers, sept. 1969.
- (72) - B. MENCIER - Thèse, Lyon (1969).
- (73) - A.G. GOBLE, P.A. LAWRENCE - Actes du 3ème Congrès sur la Catalyse (1964), I, 320.
- (74) - K.W. Mc HENRY, R.J. BERTOLACINI, H.M. BRENNAN, J.L. WILSON, H.S. SEELIG - Actes du 2ème Congrès sur la Catalyse (1960), II, 2295.

- (99) - G. CLUZEL, G. PANNETIER - Bull. Soc. Chim. (1969), 2281.
- (100) - R. BONNAIRE, G. PANNETIER - J. Less. Com. Metal (1970) (à paraître).
- (101) - G. HERZBERG - Molecules spectra and molecules structure I (1950), page 501.
- (102) - M. ANGOLETTA, G. CAGLIO - Gaz Chim. Ital. (1969), 99, (1), 48.
- (103) - R. BONNAIRE, G. PANNETIER - J. Less. Com. Metal (1970) (à paraître).
- (104) - J.B. PERI - J. Phys. Chem. (1965), 69, 211.
- (105) - H. DUNKEN, P. FINK - Z. Chem. (1965), 5, 432.
- (106) - P. PICHAT, M.V. MATHIEU, B. IMELIK - J. Chim. Phys. (1969), 66, 845.
- (107) - H. SIEBERT - Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, page 56.
- (108) - K. NAKAMOTO - Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - J. Wiley and Sons (1963), pages 143-151.
- (109) - J.B. PERI - J. Phys. Chem. (1966), 70, 1482.
- (110) - W.J. JOHN, S. BARDHAN - J. Sci. Techn. (1965), 3 (4), 234.
- (111) - P.A. GIGUERE, I.D. LIU - J. Chem. Phys. (1952), 20, 136.
- (112) - C.F. SAYER - U.S. Govt. Res. Develop. (1969), 69 (19), 53.
- (113) - M. BOUDART - Adv. in Catalysis (1969), 20, 153.
- (114) - R.O. KEELING Jr. - J. Chem. Phys. (1959), 31, 279.
- (115) - B.C. LIPPENS - Thèse, Delft (Pays-Bas) (1961).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le 23 Juin..... 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

Marc. ZAMANSKY

Vu
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Robert MALLET

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

9, QUAI SAINT BERNARD - PARIS V*

SERVICE DE LA SCOLARITÉ

Bureau des Enseignements du 3^e Cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - P

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : D' ETAT

THESE DE : ES SCIENCES PHYSIQUES

Nom : CONTOUR

Prénoms : Jean-Pierre

Né (e) le 2 Juillet 1943 à BOURG-LA-REINE Dép^t Seine

SUJETS

1^{ère} THESE : " Sur la décomposition catalytique de l'hydrazine; Mise au point
d'un nouveau catalyseur et étude de quelques-unes de ses propriétés superficielles

2^e THESE (Propositions faites par la Faculté) :

Vu et approuvé

Paris, le 23 Juin 1970

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Paris

Vu et permis d'imprimer

Paris, le

Le Recteur de l'Académie
de Paris



[Signature]

